

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION EN BODEMKUNDIG INSTITUUT
GRONINGEN

DE NAUWKEURIGHEID VAN VERSCHILLENDE
METHODEN VAN GRONDONDERZOEK TER BE-
OORDEELING VAN DEN KALI- EN FOSFOR-
ZUURRIJKDOM ¹⁾

DOOR

Ir. W. C. VISSER

(ingezonden 22 April 1943)

Inleiding

Vanaf het oogenblik, dat men door middel van chemisch grondonderzoek trachtte, een indruk over de hoeveelheid voedingszouten te krijgen, die een plant aan den grond zou kunnen onttrekken, heeft men zich bezig moeten houden met de vraag, hoe men het voor de plant toegankelijke bestanddeel chemisch zou kunnen isoleeren. In het begin heeft men zich vooral toegelegd op het bepalen van al het aanwezige voedende bestanddeel, door de meest vergaande ontsluitingen toe te passen, of door te extraheeren met de sterkste zuren, waarover men beschikte. De beteekenis van deze wijze van onderzoek was blijkbaar niet groot, en van de in de eerste tijd ontwikkelde methoden wordt eigenlijk alleen de bepaling van de totaal aanwezige hoeveelheid fosforzuur volgens voorschriften van LEMMERMANN of FLEISCHMANN nog een zekere praktische beteekenis toegeschreven bij de beoordeeling van de bodemvruchtbaarheid.

In de daarop volgende periode werd op deductieve wijze getracht, de analysemethoden te verbeteren door de extractie te doen plaats vinden met zuren van een zoodanige sterkte als men aannam dat de plant zelf produceerde. De extractiemiddelen namen steeds af in sterkte, totdat met de extractie met water de grens bereikt werd. In enkele gevallen, zooals bij de NEUBAUER methode of de potproef volgens MITSCHERLICH ging men er toe over, de plant zelf als extraheerend agens te gebruiken. Verder werd de rijkdom van het bodemvocht zelf als een indicatie voor de vruchtbaarheid beschouwd, waarbij men zich baseerde op de veronderstelling, dat alleen uit dit bodemvocht de plant zijn voedsel kon opnemen, zoodat de samenstelling van dit vocht de directe maat voor de opnamemogelijkheden voor het gewas kon geven.

De ontwikkeling van de colloïdechemische beschouwingen van den grond gaf aanleiding tot weer nieuwe methoden, waarbij de uitwisselbaarheid van de ionen als criterium voor de beschikbaarheid van de voedende bestanddeelen werd aangezien. Bij de negatief geladen ionen was dit aanleiding tot het zoeken van bodembestanddeelen, waaraan deze ionen gesorbeerd zouden kunnen zijn. Bij fosforzuur bestaat echter zoowel ten aanzien van de vraag welk deel van de aluminium- en ijzerverbindingen het fosfaatbindend complex vormen, als

¹⁾ Een belangrijk aandeel in de bewerking van het cijfermateriaal, dat voor dit artikel bijeen werd gebracht hadden de volontairs E. WOLBERS en F. DE WOLF, abiturienten van de Middelbare Koloniale Landbouwschool te Deventer.

6154163

ten aanzien van de wijze waarop men zich de uitwisseling moet indenken, nog te weinig zekerheid, dat daarop een voor de practijk geschikte methode van grondonderzoek gebaseerd kon worden.

De toestand is op het oogenblik zoo, dat een zeer groot aantal methoden ter bepaling van den bodemrijkdom bestaan, gefundeerd op theoretische inzichten van absoluten rijkdom, chemische bindingssterkte en voor de plant toegankelijke bindingswijze, waaraan men afgeleide begrippen heeft ontleend, als voorraad, vastlegging, nalevering, contactuitwisseling enz. Een overzicht van deze methode geeft onder anderen BEHRENS 1) voor Duitsche en HIBBARD 2) voor Amerikaansche literatuur.

Al deze begrippen behooren nog sterk tot de sfeer van de deduceerende theorie. Het is niet zoozeer, dat de waarnemingen hebben gedwongen tot deze inzichten, dan wel dat de waarnemingen niet in strijd zijn met deze soms eenvoudige, doch soms ook zeer ingewikkelde gedachten-systemen.

Wanneer men ten aanzien van het begrip „voorraad” bedenkt, dat proefvelden na 20 en 50 jaar weglaten van fosforzuur- en kalibemesting nog in het minst niet volledig uitgeput waren 3) 4) aan deze voedingsstoffen, en dat over het voor de plant in den loop van de tijden bereikbare fosforzuur en kali in het minst geen schatting te doen is, dan zal het duidelijk zijn, wat met het behooren tot de theoretische sfeer bedoeld wordt. Om tot de grootte van de voor de plant bereikbare voorraden te kunnen besluiten, zouden algemeene bemestingsproefvelden van honderden jaren ouderdom moeten bestaan, hetgeen niet het geval is. Hoewel dus een „voorraad” zeker zal bestaan, kennen wij dien niet en bestaat voorhands weinig mogelijkheid, deze te leeren kennen. Het begrip „voorraad” gelijk te stellen aan de hoeveelheid zouten, geanalyseerd volgens een of andere methode, beteekent slechts een parallelisatie van een opvatting over mogelijkheden van de plant met chemisch gedefinieerde evenwichtstoestanden, waarvoor elk bewijs voorhands evenwel ontbreekt.

Ook andere opvattingen over de wijze van opnemen van voedingsstoffen door de plant en de moeilijkheden die het gewas daarbij tengevolge van chemische eigenschappen van den grond ondervindt, blijken nog weinig gefundeerd te zijn. Alleen het begrip vastlegging vormt hierop misschien min of meer een uitzondering.

Het doel van de voorafgaande beschouwing omtrent de geringe fundamentele biologische en biochemische kennis, waarop de methoden van chemisch grondonderzoek gebaseerd zijn, is, aan te toonen, dat een uitspraak omtrent de beteekenis of de waarde van een methode op grond van theoretische overwegingen slechts van weinig belang kan zijn. De groote variatie in de methoden op zichzelf is al een bewijs, dat men er langs deduceerenden weg niet komt. De eenige wijze, die blijkbaar in staat is, de juistheid van een analysemethode vast te stellen, is die van de vergelijking van de gevonden cijfers met het doel, waartoe men de bepaling ontwierp. Bij het chemisch grondonderzoek, dat hier behandeld wordt, willen wij slechts het landbouwkundig doel aan een beschouwing onderwerpen, en wel het verklaren of voorspellen van opbrengsten of eigenschappen van het gewas, of van de werking van bemestingen op deze opbrengst of deze eigenschappen. Voor andere doeleinden zou men de onderzoekingsmethoden volgens andere gezichtspunten moeten beoordeelen. Beperkt zich de vraag slechts tot het karakteriseeren van een grondmonster,

om op die wijze te kunnen vaststellen, of ten aanzien van de onderzochte eigenschap akkers van elkander verschillen dan wel een zekere mate van overeenkomst hebben, dan vervalt de noodzaak om op de biologische waarde van de methode in te gaan, aangezien deze vraag geheel chemisch geformuleerd kan worden. Ten aanzien van de waardeering van een methode naar chemische gezichtspunten zal het oordeel veelal geheel anders uitvallen dan indien een biochemische maatstaf van beoordeeling wordt aangelegd.

Op grond van beschouwingen zooals hiervoor zeer in het kort werden weergegeven, zijn de onderzoekers, die zich intensief met vergelijking van methoden hebben bezig gehouden, vrijwel eenstemmig tot het oordeel gekomen, dat de statistische beoordeeling van het waarnemingsmateriaal alleen de juistheid van de methode kan uitwijzen 5) 6). Nevenargumenten kunnen daarbij niet gelden. Het spreekt echter vanzelf, dat dit niet beteekent, dat daarmede ook de wenschelijkheid tot het in gebruik nemen bij het massa-onderzoek van een bepaalde, als de meest juist erkende methode kan worden vastgesteld. De wenschelijkheid van het invoeren van een analysewijze hangt in zoo sterke mate af van de technische eischen die de uitvoering aan personeel en chemicaliën, apparatuur en bepalingssnelheid stelt, dat vermoedelijk slechts zeer zelden de nauwkeurigheid van de methode den doorslag zal geven. Deze zijde van het vraagstuk ligt evenwel buiten de omraming van het hier behandelde onderwerp en zal verder buiten beschouwing moeten blijven.

De methodiek van het vergelijken

Aangezien de vergelijking van de analysemethoden een nauwkeurigheds-vraagstuk is, zal allereerst een beschouwing worden gewijd aan de wijze, waarop men over de nauwkeurigheid van een methode zich een oordeel kan vormen.

De vraag, welke wijze van bepalen het beste aan het gestelde doel beantwoordt, heeft vooral in de laatste jaren de gedachten van velen bezig gehouden. Terwijl veel nieuw voorgestelde procédés tot vaststellen van een eigenschap van een grondmonster met een reeds bestaande methode werden vergeleken, om daarmede de bruikbaarheid van het nieuwe voorstel aan te toonen, werden er ook onderzoekingen gedaan, die aanzienlijk meer omvatten. Een voorbeeld daarvan vindt men in de berekeningen over den onderlingen samenhang tusschen een groot aantal vochttoestandskarakteristieken, o.a. door onderzoekers aan het proefstation te Rothamsted uitgevoerd 7) 8). Aangezien het hier slechts om grondkarakteriseering handelde zonder een direct landbouwkundig doel, werd volstaan met een eenvoudige correlatieberekening. De eigenaardige moeilijkheden van de beoordeeling van methoden uit landbouwkundig oogpunt kwamen hierbij dus niet ter sprake.

Een later onderzoek, in Duitschland bewerkt, waarvoor medewerking over de geheele wereld werd ingeroepen, stond onder leiding van MITSCHERLICH 9). Bij dit onderzoek stond wel degelijk de landbouwkundige waarde van het onderzoek voorop. De opzet van dezen vorm van samenwerking bracht evenwel mede, dat geen monsters werden onderzocht van proefvelden met bekende resultaten; mede wellicht tengevolge van de persoonlijke inzichten van den organisator van het onderzoek werd de potproef volgens MITSCHERLICH

als basis voor de vergelijking genomen 10). In feite werd dus de vraag opgelost, welke chemische methode het beste met de potproef overeenkwam, terwijl aan de zeker nog niet opgeloste vraag, welke overeenkomst er tusschen de potproef en de reactie te velde bestaat, verder geen onderzoek werd gewijd. ¹⁾ Ook dit onderzoek bracht diensgevolge de methodiek van vergelijken, noch de kennis omtrent de methoden als zoodanig, veel verder.

In de latere jaren zijn, vooral onder invloed van het op groote schaal opgezette grondonderzoek, in Duitschland vergelijkingen gemaakt om tot een voor het geheele land bruikbare methode te komen. Dit onderzoek heeft vooral de statistische behandeling ten aanzien van dit vraagstuk een ruimere ontwikkeling verleend. In artikelen van NIKLAS, die in recenten tijd verschenen, vindt men de vergelijking volgens verschillende berekeningsmethoden uitgevoerd, waardoor het oordeel veel aan zekerheid wint 11) 12) 13). Ook hier gaat het evenwel steeds om de vergelijking van de eene analysemethode met de andere; de opbrengst of de eigenschappen van het gewas staan er buiten. Ook deze wijze van beoordeelen kan dus nog niet ten volle bevredigen.

Op grond van het voorgaande kan men de eischen, waaraan de methodiek van het vergelijken moet voldoen, opstellen op een wijze, die de onjuiste kanten van vroeger uitgevoerd onderzoek ontgaat, en aansluit bij die gedachten, waarvan moet worden erkend, dat zij juist zijn.

Zoo komt men allereerst tot de vraag, op welke wijze het cijfer, dat de onderlinge vergelijkbaarheid van analysemethoden in een getal uitdrukt, uit de werkelijk verkregen analysecijfers moet worden afgeleid.

De vergelijkbaarheid zal in het algemeen door een fout moeten worden gekarakteriseerd. Deze fout is nu niet alleen afhankelijk van de innerlijke waarde van de methode, die door de „methodiek fout” zal worden gekenschetst, doch ook de fout in de uitvoering van de analyses, weergegeven door de „analysefout”, heeft aandeel aan het beeld, dat men bij de vergelijking verkrijgt. Er dient ten aanzien van de beide fouten een groot verschil in waardeering te bestaan. Een groote methodiekfout is een aanzienlijk ongunstiger eigenschap dan een groote analysefout. Aan de laatste is vermoedelijk door een zorgvuldiger uitvoering van de analyse veel te verhelpen, de eerste is slechts te verkleinen door het analysevoorschrift te wijzigen, met andere woorden, door op een andere methode over te gaan. Daarom is het van het grootste belang, ten behoeve van de vergelijkbaarheid de eigenschappen van de methoden zoodanig in cijfers uit te drukken, dat de invloed van de analysefout daarbij geëlimineerd wordt. De methodiekfout in engeren zin is dan de fout, die men in de overeenkomst van de methoden zou hebben gevonden, indien de analyse zelf foutloos zou zijn uitgevoerd. Dit stelt als eerste eisch, dat de analysefout, berekend uit de uitkomsten van duplobepalingen in dezelfde grondmonsters, bekend moet zijn. De gedachtegang, waarop de berekening van de fouten steunt, zal in de navolgende paragrafen kort worden behandeld.

¹⁾ De door het Rijkslandbouwproefstation te Groningen voor dit gemeenschappelijk onderzoek ingezonden grondmonsters hadden wel betrekking op goed uitgekozen proefvelden, en van die zijde werd sterk voor eene vergelijking op basis van proefveldgegevens gepleit. Dit werd echter niet verwezenlijkt (l. c. 10 (Königsberg), blz 39).

a. De analysefout

De algemeen bekende wijze van uitdrukken van een fout als de wortel uit het gemiddelde kwadraat van de verschillen ten opzichte van de gemiddelde waarde van de waarnemingsreeks levert, op de berekening van de fout van analyses toegepast, moeilijkheden op. Men treft algemeen het verschijnsel aan, dat de op deze wijze berekende fout grooter wordt, naarmate het analysecijfer grooter wordt. Hieraan tracht men nu aan den anderen kant te ontkomen door uit te gaan van verschillen, die vooraf in procenten van het gemiddelde zijn uitgedrukt.

Hoewel dit punt van ondergeschikt belang is, dient erop te worden gewezen, dat een dergelijke berekening eigenlijk onjuist is. Wil men met verschillen in procenten werken, dan moet men het gemiddelde van n herhalingen in werkelijkheid berekenen als de n^{de} machts wortel uit het gedurig product van de n analysecijfers. Aangezien het verschil tusschen het meetkundig- en het rekenkundig gemiddelde evenwel, wanneer de herhalingen redelijk met elkander overeenkomen, niet groot is, maakt men geen groote fout met de gebruikelijke wijze van berekenen. De invloed van de sterkste uitwijkers wordt evenwel bij de berekening op grond van procenten van het gemiddelde te sterk in het gemiddelde in aanmerking gebracht.

Niet alleen is deze berekening van de fout in procenten theoretische niet geheel in orde, doch ook het doel, een constante fout, bereikt men op deze wijze meestal niet. De fout in procenten blijkt vrijwel steeds bij hoogere waarde van het analysecijfer kleiner te worden. Slechts bij een wijze van uitdrukken, die het midden houdt tusschen procentueel en absoluut uitgedrukte verschillen, kan men een constante fout verwachten.

Op theoretische gronden, waarover een nader in details treden te ver buiten de omgrenzingen van dit artikel zou voeren, kan men aantoonen, dat deze wijze van uitdrukken gevonden wordt in de formule

$$y = \log \left\{ x + \sqrt{q^2 + x^2} \right\}$$

In deze formule stelt x het analysecijfer voor, en q een coëfficiënt die aan geeft, in welke mate de fout stijgt bij hooger analysecijfer. Voor $q = 0$ is de fout zuiver procentueel, terwijl $q = \infty$ geldt indien de fout in absolute waarde constant is, met andere woorden, bij stijgend analysecijfer dezelfde waarde behoudt. Het cijfer voor y is nu een afgeleide waarde, waarvan de middelbare fout voor alle waarden van y even groot is, indien althans de waarde q juist is vastgesteld.

Nu is het feit, dat de fout van y constant is, op zichzelf nog niet zoo heel belangrijk, omdat men tenslotte toch de fout in eenheden van x moet uitrekenen, zoodat alleen het voordeel overblijft, dat men de toename van de fout bij hooger waarde van x op gelijkmatiger wijze uit alle waarnemingen afleidt. Het voordeel is evenwel, dat wanneer men niet de waarneming x gebruikt om andere eigenschappen tegen uit te zetten, doch daarvoor de y waarde gebruikt, de verkregen stippenzwerm een veel eenvoudiger karakter krijgt en allerlei grafieken veel beter voor bewerking toegankelijk worden. Te sterker komt dit punt naar voren, indien men met de langs de andere as uitgezette variable een zelfde omrekening uitvoert en ook daar een constante fout bij alle waarden van de uitgezette grootheid weet te verkrijgen. Vooral

wegens de laatstgenoemde eigenschap werden de analysefouten van alle methoden volgens de logarithmische formule berekend. De resultaten zullen hier evenwel in de gewone eenheden worden weergegeven.

b. De methodiekfout

De analysefout is niet de eenige fout, waarmede men bij het onderzoek naar de bruikbaarheid van een methode te maken heeft. Ook wanneer men een analyse zoo vaak zou herhalen, dat de fout van het gemiddelde van alle bepalingen onbeteekenend klein zou zijn geworden, dan zou dit gemiddelde cijfer nog wel een belangrijke afwijking kunnen vertoonen van het cijfer, dat men eigenlijk zou hebben moeten vinden. Dat dergelijke afwijkingen kunnen voorkomen, heeft als oorzaak het principieel niet juist zijn van de methode. Dit begrip op zich zelf is wat moeilijk te vatten, omdat het weinig scherp gedefinieerd is. De volgende uiteenzetting wil trachten het eenigszins te verduidelijken.

Men stelt zich niet steeds duidelijk voor, wat men met een grondanalyse eigenlijk wil bepalen. Soms zijn dit absolute hoeveelheden, zooals bijvoorbeeld bij kalk tot zekere hoogte het geval is. Doch meestal wenscht men niet meer te weten dan een rangorde ten aanzien van den bodemrijkdom, die overeenkomt met de rangorde, die men onder overigens gelijke omstandigheden uit de gedragingen van het gewas zou kunnen afleiden. Men zoekt dus bijwijze van voorbeeld bij het kalivraagstuk een cijfer te verkrijgen, dat dezelfde rangorde aan een grond verleent, als de eigenschappen van het gewas zouden hebben aangewezen, indien het op deze gronden met verschillenden kalirijkdom, doch overigens met gelijke eigenschappen als kalkgehalte, vochtthuishouding, klimaatstoestand, enz. enz. was verbouwd geworden. Men tracht dit met een enkele methode van extraheeren te bereiken en gaat dus uit van de praemisse, dat een bepaald chemisch evenwicht een hoeveelheid kali in oplossing kan doen gaan, die voor verschillende gronden dezelfde rangorde geeft als uit de gedragingen van het gewas zou kunnen worden afgeleid. Dit behoeft geenszins waar te zijn. Het is zeer wel mogelijk, dat met geen enkele extractievloeistof of schudverhouding een dergelijk resultaat te verkrijgen is. De rangorde, die men krijgt, zal in ieder geval niet nauwkeurig gelijk zijn aan de rangorde die had moeten worden gevonden. In het algemeen mag men echter wel aannemen, dat een grond die rijk is, door de analysemethode ook als een rijken grond zal worden gekenmerkt en een arme grond als arm. Er zal een zekere overeenkomst tusschen alle analysemethoden moeten bestaan. Elke methode zal evenwel zijn eigen, specifieke eigenaardigheden hebben, welke de oorzaak zijn van afwijkingen van wat men zou hebben moeten vinden.

Men zou nu van de veronderstelling kunnen uitgaan, dat het gemiddelde van de rangorde volgens een aantal methoden de beste voorspelling is voor de rangorde volgens verschijnselen aan het gewas. Een dergelijke veronderstelling kan geheel onjuist zijn en ontleent zijn reden van bestaan aan dezelfde redeneering als de veronderstelling, dat het gemiddelde van een aantal waarnemingen de beste schatting is voor de werkelijke waarde van de waarneming. Heeft men in het laatste geval te maken met waarnemingen die alle te hoog of te laag zijn, dan zal het gemiddelde te hoog of te laag uitvallen. Dit is voldoende bekend en tegen het werken met gemiddelden maakt men geen

bezwaar meer. Bekend is, dat men er zich tegen wapent, door het gemiddelde uit meer waarnemingen op te bouwen, en door aan elke waarneming afzonderlijk nauwkeurig aandacht te schenken.

Wanneer deze wijze van beschouwen wordt overgedragen op het vergelijken van methoden, dan blijft de beoordeeling op geheel analoge wijze verlopen. Wanneer men de verkregen rangorde van een aantal methoden middelt dan zou men mogen aannemen, dat dit gemiddelde de ware rangorde het beste weergeeft, alhoewel ook in dit geval een gemiddelde van een aantal slecht bevredigende methoden een gemiddelde zal geven, dat belangrijk van de ware rangorde zal afwijken. Evenals bij het analoge geval met waarnemingen is ook hier het wapen tegen een onjuist gemiddelde het in de beschouwing betrekken van meer onderling onafhankelijke methoden. Aan de voorschriften tot uitvoeren van de methode is, naar men mag aannemen, ruim voldoende aandacht besteed, zoodat dit onderdeel niet in aanmerking komt voor verfining van het resultaat.

Er zijn eenige punten, waarop de vergelijking van methoden afwijkt van de vergelijking van waarnemingen. Een gemiddelde van twee waarnemingen kan mogelijk door een andere waarneming worden weergegeven, en is dus een reële mogelijkheid. Het gemiddelde van twee methoden heeft geen reële beteekenis, want er is vermoedelijk geen enkele methode die een rangorde oplevert, die met dat gemiddelde overeenkomt. Verder blijft een waarneming in wezen dezelfde, wanneer men haar met een grooter nauwkeurigheid herhaalt. Wordt een methode evenwel volgens een nauwkeuriger voorschrift uitgevoerd, dan is het een andere methode geworden. Deze afwijkingen nemen niet weg, dat er tusschen het vergelijken van methoden van onderzoek en het vergelijken van waarnemingen volgens een zelfde methode een zekere analogie bestaat, die het begrip van de fout, die een methode aankleeft, kan verhelderen.

De afwijkingen, die men in de rangorde opmerkt, vinden hun oorzaak in de onjuistheden in de uitvoering van de bepaling, zoowel als in de specifieke eigenaardigheden die uit het analysevoorschrift voortspruiten. De fout, die men kan berekenen, wanneer beide fouten hun invloed doen gelden, noemen wij de *totale methodiek fout*. Men zal evenwel voor het beoordeelen van de waarde van een analysevoorschrift meer hebben aan een fout, waaruit de onnauwkeurigheid tengevolge van de wijze van uitvoeren van de bepaling, de analysefout dus, geëlimineerd is. De indicatie die men zoo omtrent de nauwkeurigheid krijgt, is dan onafhankelijk geworden van de zorgvuldigheid, waarmede het laboratoriumwerk werd verricht. De zoo verkregen fout geeft de hoogste nauwkeurigheid weer, die, volgens het voorschrift van de methode werkende, te bereiken zal zijn bij de uiterste zorg bij de analyse en een zeer groot, theoretisch zelfs oneindig, aantal herhalingen. Deze fout zal de *methodiek-fout in engeren zin* worden genoemd.

Het vraagstuk van het elimineeren van de analysefout uit de totale methodiekfout brengt mee, dat beide fouten in de zelfde eenheden moeten worden uitgedrukt. Het is dus niet mogelijk, van rangordecijfers gebruik te maken. Het bleek mogelijk, met een vrij ingewikkelde bewerkingstechniek de totale fout vast te stellen. Het zou in dit artikel wederom te ver voeren, om van deze bewerkingstechniek een overzicht te geven. Volstaan zal hier worden met de mededeeling, dat een dergelijke fout te berekenen is, zoodra

in een reeks monsters onderzoek is gedaan volgens drie onafhankelijke analysemethoden, die dan vanzelfsprekend alle drie analysecijfers over denzelfden groeifactor moeten geven. Dat dit juist drie methoden moeten zijn vindt men nader uitgelegd in een artikel van NIKLAS en MILLER 14), die reeds eerder dezelfde eigenschap gebruikten om hun meer kwalitatieve maat voor de nauwkeurigheid te verkrijgen. Hun correlatiecoëfficiënten zijn evenwel slechts bruikbaar bij rechtlijnigen samenhang, en daarom heeft deze wijze van berekenen van de fouten voor het hier gestelde doel een te beperkt gebied van bruikbaarheid.

Naast de totale methodiekfout, die een maat is voor het gebrek aan samenhang tusschen de analyseresultaten volgens een methode, vergeleken met het gemiddelde van een aantal andere methoden, zal in de betreffende paragraaf dus een overzicht worden gegeven van de methodiekfout in engeren zin. De beteekenis van deze fout is principieel, zooals uiteen werd gezet, van het allergrootste belang, omdat men hiermee kan nagaan, wat met de methode maximaal te bereiken valt. In werkelijkheid moet men evenwel bedenken dat deze fout zeer sterk afhangt van de nauwkeurigheid van de gemiddelde rangorde, waarmee de vergelijking werd gemaakt. Het aantal in de vergelijking betrokken methoden is niet groot en bovendien is het de vraag of de methoden voldoende onafhankelijk van elkander zijn. Alle extractiemethoden zijn op eenzelfde principe gebaseerd en hebben mogelijk een aantal fouten gemeen. Ook is het de vraag, of resultaten volgens de Aspergillusmethode en die volgens NEUBAUER geheel onafhankelijk zijn. Eenerzijds moet er dus tegen worden gewaarschuwd, dat de beteekenis van de methodiekfout in engeren zin niet overdreven wordt, doch anderzijds geeft dit een inzicht in de moeilijkheden, die bij een volledige vergelijking van analysemethoden overwonnen moeten worden. Het resultaat dat men verkrijgt wordt beter, naarmate meer waarnemingen volgens dezelfde methode werden verricht, doch eveneens naarmate het aantal in de vergelijking betrokken methoden grooter is, en de methoden elk op zichzelf beter zijn. Indien onder de in de vergelijking betrokken analysemethoden er een aantal zijn, waarvan de nauwkeurigheid sterk bij de overigen ten achter staat, dan heeft het geen zin, deze aan een bewerking te onderwerpen. Zoo zijn bij dit onderzoek de kaliaanalyse met 5 % zoutzuur en de cijfers van de P-get bepaling en het kali- en fosforzuurgehalte in het gewas buiten de beschouwing gelaten. De bewerking van deze gegevens zou slechts enorm veel meer tijd hebben gevraagd, terwijl het resultaat vermoedelijk eerder slechter dan beter zou zijn geworden. Ook andere, juistere methoden werden niet behandeld, om het werk binnen redelijke grenzen van uitgebreidheid te houden.

c. *De doeltreffendheid van een analysecijfer*

Als laatste nauwkeurigheidskenmerk, dat de aandacht vraagt zal de mate van overeenkomst met de gedragingen van het gewas ten opzichte van den betreffenden groeifactor worden behandeld. Eenerzijds is dit het allerbangrijkste kenmerk, dat elke andere foutenberekening overbodig zou maken, indien deze mate van overeenkomst, die met de *doeltreffendheid* zal worden aangeduid, goed zou kunnen worden bepaald, anderzijds is deze berekening zeer moeilijk uit te voeren en dientengevolge minder betrouwbaar.

In het algemeen zou men zich op het standpunt kunnen stellen, dat de opbrengst, indien die een indicatie kan geven omtrent de mate, waarin een groeifactor aanwezig is, in principe geheel behandeld moet kunnen worden als een analysecijfer. Aangezien de resultaten van een proefveld ongetwijfeld in staat zijn, over den groeifactor iets aan te geven zou een behandeling zooals in de vorige paragraaf geschetst, in staat moeten zijn, de verschillen in rangorde, die men voor het niveau van den groeifactor op de diverse proefvelden vindt, te splitsen in een opbrengstfout en een fout van de analyse-methode, in een dergelijk geval dus de oogstfout.

Door elimineering van de analysefout zou men een indruk verkrijgen over de doeltreffendheid in engeren zin.

In werkelijkheid wijkt de waarde van de resultaten van proefvelden ten aanzien van de mogelijkheid, om over den toestand van den grond een uitspraak te doen, aanzienlijk af van de mogelijkheden van chemische analysecijfers op dat punt. De reactie van het gewas op een groeifactor is steeds een onderdeel van het gedrag ten opzichte van een aantal factoren, waarvan de gezamenlijke constellatie de grootte van het resultaat beheerscht. Vergelijking met de ruwe proefveldresultaten zou een zeer weinig hoopvollen indruk geven van zelfs de beste analysemethode. Eerst moeten daarom de invloeden van de nevenfactoren worden geëlimineerd. Aangezien men deze invloeden naar aard noch naar hoeveelheid in het algemeen voldoende kent, gelukt het elimineeren van de neveninvloeden meestal slechts zeer ten deele. Hierbij komt verder de noodzaak om met opbrengstverschillen te werken, die meestal zeer klein zijn en dientengevolge vrij onzeker. Tenslotte is in een belangrijk gedeelte van de schaal van bodemrijkdommen het verschil in reactie van het gewas zeer gering. Een groote toename van den groeifactor doet de meeropbrengst relatief weinig afnemen. Een groote fout in de bepaling van den groeifactor zal op den samenhang tusschen de cijfers voor de meeropbrengst en de analysecijfers weinig invloed hebben. Deze voor het advies zeer gunstige toestand keert zich evenwel tegen den onderzoeker, die uit de meeropbrengsten de fouten van het analysecijfer wil afleiden. Slechts indien relatief groote veranderingen in de meeropbrengst optreden bij kleine variaties in den groeifactor, kan men de nauwkeurigheid van den groeifactor goed bepalen. Bij het kali- en fosforzuurvraagstuk wil de practijk van het onderzoek nu echter, dat men vrijwel nooit een behoorlijk aantal proefvelden in dit zeer arme gebied kan krijgen. Overigens is het belang van het kennen van de doeltreffendheid van een methode in dit extreem arme gebied niet groot. Met vrijwel elke methode zal men in staat zijn, zeer arme gronden juist aan te wijzen. Daarentegen is in het in de practijk juist veel voorkomende overgangsgebied met een geringe reactie het gebruiken en dus het kennen van de meest doeltreffende methode van het meeste belang.

Aangezien, zooals zal blijken, het thans nog niet mogelijk is, de fout die de doeltreffendheid beheerscht, met zekerheid te bepalen, is het kennen van de methodiefout en de analysefout een noodzakelijke aanvulling, waardoor men althans eenig inzicht verkrijgt. Een minder belangrijke vorm, waarin het verschil in bruikbaarheid van methoden tot uiting komt, is nog de grootte van de spreiding van de opbrengsten om de gemiddelde lijn. Hoe beter een analysemethode voldoet, des te minder zullen afwijkingen van de

gemiddelde meeropbrengstcurven optreden. Alle variatie is evenwel niet weg te werken, omdat de fout van de opbrengstbepaling niet alleen van den groefactor in kwestie afhangt, en dus op grond van de analysecijfers niet verantwoord kan worden. Toch mag men aannemen, dat de spreiding van de opbrengsten ten opzichte van de beste analysemethode het kleinst zal zijn, waaraan een criterium omtrent de doeltreffendheid te ontleenen valt. Deze fout is dan uitgedrukt in eenheden van de opbrengst, waardoor de mogelijkheid vervalst, de analysefout te elimineeren en tot de doeltreffendheid in engeren zin te komen. Het vraagstuk betreffende de bruikbaarheid van analysemethoden is blijkbaar moeilijk en kan slechts worden opgelost aan zeer vele, geheel vergelijkbare proefvelden. Men denke hier bijvoorbeeld aan een aantal van de orde van honderd of meer. Het niet ter beschikking staan van een zoo groot aantal proefveldgegevens was de oorzaak, dat de meest gewenschte uitspraak over de beteekenis van de methoden niet op geheel bevredigende wijze kon worden gedaan.

De onderlinge samenhang tussehen de vergeleken methoden

Wanneer men de fouten van elke methode in zijn eigen schaal uitdrukt, is men ten aanzien van de grootte van de fout voldoende georiënteerd, doch een onderlinge vergelijking van de cijfers van verschillende analysemethoden is daarmee nog niet mogelijk. Dit kan eerst, indien men den samenhang van de cijfers onderling in de beschouwing betreft en alle gegevens omtrent de variabiliteit uitdrukt in eenheden van dezelfde methode. Aangezien deze gegevens omtrent den samenhang voortdurend noodig zijn, zal een overzicht daarvan aan de verdere beschouwingen voorafgaan. De onderlinge samenhang is een eigenschap, die, zooals op mathematische gronden kan worden aangetoond, samenhangt met de nauwkeurigheid van de samenstellende waarnemingsreeksen. Slechts in aansluiting aan een foutenbeoordeeling kan worden aangegeven, welke waarden van twee analysemethoden met elkander correspondeeren. In de literatuur wordt hiermee veelal geen rekening gehouden. De berekening van de fouten is hier mede aanleiding, dat de werkelijke samenhang, afgeleid uit 166 analysecijfers voor elke methode, nauwkeurig gegeven kan worden.

Het analysemateriaal wordt ontleend aan een onderzoek naar de verzorging van de kleigronden in de provincie Groningen met kali en fosforzuur. De gegevens over dit onderzoek werden in een artikel, dit onderzoek betreffende, volledig opgenomen en men zij naar de daar weergegeven tabellen verwezen (5),

De bij dit onderzoek gebruikte methoden zullen vele malen korthedshalve met enkele kenletters worden aangegeven. Deze kenletters, en het in korte woorden weergegeven voorschrift voor de uitvoering van de analyse zijn de volgende:

De fosforzuurrijkdom volgens de citroenzuurextractie, in het vervolg aan te geven met *P-citr*, vormt de in den lande gebruikelijke methode. De extractie heeft plaats met 1 % citroenzuur bij kamertemperatuur, bij een verhouding van grond tot extractiemiddel van 1 op 10.

De extractie met water, weergegeven door *P-get*, geschiedt eveneens bij een schudverhouding van 1 op 10 bij 50° C.

De totale hoeveelheid P_2O_5 , met *P-tot* aangegeven, wordt bepaald door het koken van den grond met acht maal het gewicht aan koningswater gedurende 1 a 1 ½ uur.

Een nadere beschouwing van deze drie analyses vindt men in een artikel in het *Landbouwkundig Tijdschrift* (16).

De fosforzuurbepalingsmethode volgens EGNÈR, aangeduid met *P-Egn*, bestaat uit het extraheeren van den grond met een lactaatbuffer bij kamertemperatuur en een extractieverhouding 1 op 50. Nauwkeurige beschrijving vindt men in een artikel van EGNÈR 17).

Het *P-HCl* cijfer, de fosforzuurhoeveelheid die bij extractie met $n/10$ HCl wordt verkregen, werd met een extractieverhouding 1 op 10 bij kamertemperatuur bepaald. De analysemethode vormde een experiment waarmee het de bedoeling was, na te gaan, welke beteekenis het citroenzuur en de complexe binding van ijzer aan dit bestanddeel had bij de *P-citr* extractie.

De analysemethode volgens DIRKS en SCHEFFER valt in twee gedeelten uiteen, namelijk de extractie met water, met *P-H₂O-D* en *S* weer te geven, en de extractie met een bicarbonaat buffer, welke wordt verkregen door bij 75 cc met koolzuur verzadigd water 1 gr. CaCO_3 te voegen. Dit cijfer zal met *P-bic-D* en *S* worden weergegeven. Beide analyses worden bij kamertemperatuur uitgevoerd met een schudverhouding 1 op 2,5. Men zij verder naar de literatuur verwezen 21).

Met *P-geh. gew.* wordt het fosforzuurgehalte van het gewas in procenten weergegeven. Bij dit onderzoek wordt daaronder speciaal verstaan het gehalte van een jong gewas, bemonsterd voordat de granen in aar waren gesloten.

Het analysecijfer volgens de kiemplanten methode van NEUBAUER, afgekort *P-Neub* is het welbekende getal, verkregen door gedurende 17 dagen honderd roggekiemplanten in een glazen schaal bij een temperatuur van 20°C te laten groeien in 100 gram grond, gemengd met 50 gram kwartsand en overdekt met een laag kwartsand. De volledige uitvoering van de proef vermeldt NEUBAUER in een van zijn geschriften terwijl een uitvoerige beschouwing door de VRIES en v. ITALIE werd gegeven 18).

Het in deze verhandeling gebruikte fosforzuurgehalte volgens de Aspergillusmethode, het *P-Asp* cijfer, betreft de door GERRETSEN uitgewerkte bepalingwijze, die zich van andere bepalingmethoden onderscheidt door het gebruik van een zoodanig samengestelden voedingsbodem, dat de schimmel gedurende den groei het milieu zoo min mogelijk voor zichzelf in een schadelijke richting kan veranderen. De gevonden cijfers geven niet aan, hoeveel fosforzuur uit den grond is onttrokken, doch geven het P_2O_5 gehalte weer van een oplossing, waarin binnen den tijd van onderzoek de schimmel een even zware schimmelhuid vormt. Voor de nauwkeurige beschrijving van de analyse zij men naar de betreffende verhandeling verwezen 19).

Ook voor de analysecijfers voor het kaligehalte zullen afkortingen worden gebruikt

De bij het Rijkslandbouwproefstation en het Bedrijfslaboratorium gebruikelijke bepaling zal met *K-HCl* worden aangeduid. Deze bepaling geschiedt bij kamertemperatuur door extractie met $n/10$ HCl en een verhouding van extractiemiddel tot grond van 1 tot 10.

Naast deze extractie staat de behandeling van den grond met een aanzienlijk grootere zuursterkte, namelijk extractie met 5 % HCl, met *K-5 % HCl* weergegeven. Bij deze bepaling luidt het gebruikelijke voorschrift, dat de extractie bij kooktemperatuur zal worden uitgevoerd, met naar gewicht 5 maal zooveel zoutzuur als grond.

Voor de kalibepaling volgens de Aspergillusmethode, door *K-Asp* weergegeven, geldt hetzelfde als voor *P-Asp*. Evenzoo is de kalibepaling volgens NEUBAUER, afgekort *K-Neub*, het equivalent van het *P-Neub* cijfer voor zooverre het de methode van bepalen betreft.

Met *K-geh.gew.* wordt tenslotte weergegeven het kaligehalte van het betrekkelijk jonge gewas in procenten van de droge stof.

a. Samenhang tusschen de analysecijfers van de fosforzuurbepalingen

Bij het onderzoek, dat werd verricht ten behoeve van de proefvelden op de Groninger klei, kwamen voor nadere bestudeering in de eerste plaats in aanmerking de analysecijfers van *P-citr* 16), de fosforzuurbepaling volgens EGNÈR 17) en NEUBAUER 18) en de bepaling volgens de door GERRETSEN 19) gewijzigde Aspergillusmethode. Voor de analysevoorschriften zij men naar

de betreffende literatuur verwezen. Bij de uitvoering werd de P-citr bepaling in viervoud uitgevoerd, de Aspergillusmethode in drievoud terwijl de NEUBAUER en de EGNËR methode in hoofdzaak in duplo werden gedaan, doch de niet geheel bevredigende overeenstemming tusschen de duplo's deed degenen, die op de uitvoering van deze bepalingen toezagen, herhaaldelijk besluiten, slecht kloppende cijfers nog eens te herhalen. Bij de NEUBAUERMethode werd het slecht kloppen grootendeels veroorzaakt door een schimmelinfectie in de uitgezaaide rogge. In het begin van het onderzoek kon deze infectie, hoewel met groote moeite, binnen redelijke grenzen worden gehouden, doch ontsnapte later aan de contrôle. Het onderzoek moest daardoor worden stilgezet; na desinfectie van de kas werd het later afgemaakt. Het bleek dat een aantal herhalingen dienden te worden verricht. Hierdoor is het materiaal ongetwijfeld wat inhomogeen geworden.

De resultaten van het tegen elkander uitzetten van de analyses van de vier bepalingen gaf het resultaat dat in fig. 1 wordt gedemonstreerd.

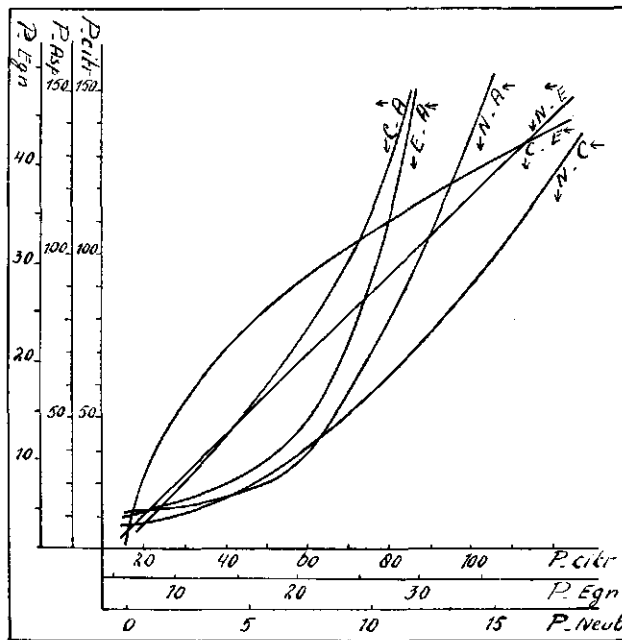


Fig. 1

De lijnen in fig. 1 geven aan, op welke wijze de cijfers van de vier onderzochte fosforzuurbepalingen onderling correspondeeren. De beide letters bij elke curve duiden op de bepalingmethode, waarbij C de P-citr analyse voorstelt, E de P.Egnër bepaling, A het P-Asp cijfer, terwijl de N de afkorting is van P.Naubauer. Het pijltje wijst aan langs welke as de door elke letter weergegeven variabele werd uitgezet.

Het verschil tusschen de diverse methoden blijkt duidelijk uit den zeer verschillenden vorm van de curven. Alleen de samenhang tusschen de volgens NEUBAUER en volgens EGNËR bepaalde cijfers blijkt lineair te zijn. Het gevolg daarvan is, dat het type van kromme, dat deze beide methoden geven bij

uitzetten tegen P-citr en P-Asp vrijwel gelijk is. Men dient erop te letten, dat bij de curve voor P-citr tegen P-Egn. de P-citr schaal op de horizontale as staat aangegeven, terwijl bij P-citr tegen P-Neub de P-citr schaal op de verticale as staat. Dientengevolge zijn de beide krommen min of meer elkanders spiegelbeeld.

Dezelfde analysemethode heeft steeds aan de tot stand koming van drie lijnen mede gewerkt. Bij de drie lijnen, waarbij de P-Asp cijfers werden gebruikt, merkt men op, dat de lijn bij hoge waarden zich buigt naar de as, waarlangs deze analysecijfers werden uitgezet. Dit wijst uit, dat een bepaalde toename van den fosfaatrijkdom door deze methode bij rijken grond in verhouding met een grootere sprong in de cijfers wordt weergegeven dan bij armen grond. Bij gelijke analysenauwkeurigheid zal men dus rijke gronden wat scherper kunnen indeelen dan arme gronden. Dit is een aanwijzing dat de nauwkeurigheid niet op zoodanige wijze verdeeld is over de schaal, waarover het cijfer kan variëren, als de behoefte van het landbouwkundig onderzoek dat meebrengt. Bij een bepaling is het het meest gewensch, dat de grootste nauwkeurigheid bij lage cijfers wordt gevonden. Bij hoge cijfers doet de juiste waarde van een analysecijfer er minder toe. De groote nauwkeurigheid van deze methode brengt mee, dat er geen nadeel uit deze minder logische verdeling van de gevoeligheid van de methode voortspuit. Ook bij lage waarden heeft de Aspergillusmethode nog een zeer bevredigende analysenauwkeurigheid.

Bij de NEUBAUER- en EGNËRMETHODEN vindt men het tegenovergestelde. Deze krommen buigen bij hoge waarden van de assen af waarlangs de genoemde analysecijfers werden uitgezet, hetgeen aantoon, dat deze methoden in de regionen van de lager cijfers een fijnere onderscheiding maken dan in het gebied met hoge cijfers. De nauwkeurigheidsverdeling harmonieert in dit geval dus beter met de landbouwkundige eischen die men aan de methoden moet stellen, hetgeen, gezien de matige betrouwbaarheid van deze analyses, een gelukkige samenloop is.

De P-citr bepaling staat tusschen beide in en bezit dus de gunstige eigenschap, die de methoden NEUBAUER en EGNËR beide bezitten, in geringere mate. Gezien de gedragingen van den oogst onder invloed van het fosforzuurgehalte van den grond mag men ook bij de P-citr bepaling van een nauwkeurigheidsverdeling spreken, die maar matig met de eischen van het gewas harmonieert.

b. Samenhang tusschen de analysecijfers van de kalibepalingen

Uit hetzelfde materiaal aan grondonderzoek, waaraan de gegevens voor het onderzoek naar den onderlingen samenhang van de cijfers voor fosforzuuranalysemethoden werden ontleend, werden de gegevens geput om een dergelijke bewerking voor de kalibepaling uit te voeren. Voor bestudeering kwamen hier in aanmerking de kalibepalingen volgens de NEUBAUER- en Aspergillus methode en de hoeveelheid kali die geëxtraheerd wordt met $n/10$ HCl, hier K-HCl bepaling genoemd.

De methoden werden in duplo uitgevoerd, met uitzondering van K-Asp die met drie herhalingen werd vastgesteld. Bij de NEUBAUER analyses geldt

weer hetzelfde als bij de fosforzuurbepaling, want ook hier leed de nauwkeurigheid onder de optredende infectie en de daardoor noodzakelijke herhalingen. Achteraf is het misschien te betreuren, dat niet besloten werd, alle 166 monsters weer geheel opnieuw in duplo te onderzoeken. De lang niet geringe hoeveelheid werk, die een dergelijke herhaling van de werkzaamheden gevorderd zou hebben deed hiervan echter terugschrikken.

De resultaten van het tegen elkander uitzetten van de drie reeksen analysecijfers worden in fig. 2 gegeven. De eigenschappen van de drie methoden blijken ook in dit geval nogal aanmerkelijk te verschillen. Terwijl de het

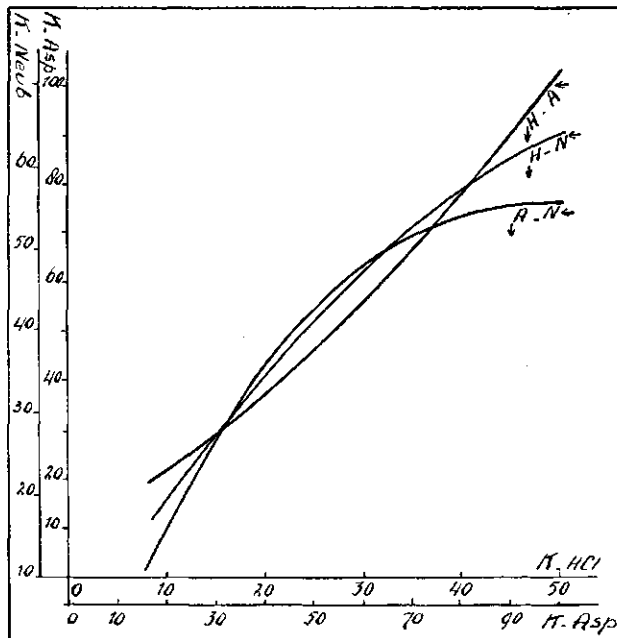


Fig. 2

De lijnen in deze figuur geven aan, op welke wijze de drie onderzochte kalibepalingen onderling correspondeeren. De letters bij de lijnen geven de betreffende bepalingsmethoden aan, waarbij de H de K-HCl bepaling weergeeft, A staat voor K-Asp en N voor K-Neub. De beteekenis van de pijltjes is als in fig. 1.

meest een rechte lijn nabijkomende kromme voor den samenhang tusschen K-HCl en K-Asp aantoont, dat deze beide bepalingen nog het meeste op elkander gelijken, wijst de sterk gekromde lijn van K-Asp tegen K-Neub erop, dat deze beide methoden op geheel verschillende wijzen den rijkdom van het monster in een cijfer tot uitdrukking brengen.

Het buigen van de kromme naar de as, waarlangs de Aspergilluscijfers zijn uitgezet, toont aan, dat deze methode een toename van het kaligehalte bij rijke gronden door een sterker stijging van het analysecijfer weergeeft dan bij arme gronden. Bij gelijke fout treft men ook bij het kalicijfer een relatief minder groote gevoeligheid aan bij arme gronden, hetgeen bij de fosforzuur-

bepaling reeds als het niet harmonisch samengaan van de eigenschappen van deze bepalingsmethode met de landbouwkundig aan de methode te stellen eischen werd signaleerd.

Bij de NEUBAUERMethode treft men wederom het omgekeerde aan. Het arme gebied wordt met de methode NEUBAUER door een groot aantal intervallen aangegeven, het rijke gebied daarentegen wordt in een relatief geringer aantal intervallen verdeeld. Bij de NEUBAUERMethode concentreert zich de nauwkeurigheid voornamelijk in dat gebied van bodemrijkdom, waar dat het meest noodig is. Zooals bij de analysefout zal blijken wordt door het dalen van de gevoeligheid naar hooger waarden de fout echter zoozeer versterkt, dat het voordeel van een harmonische gevoeligheidsverdeeling bij deze methode ophoudt een voordeel te zijn aangezien de fout te snel toeneemt.

De K-HCl bepaling staat in dit geval niet tusschen de methoden in, maar ligt sterk naar den kant van de Aspergillismethode verschoven. Het verschil tusschen beide bepalingen is gering. Ten aanzien van de wijze, waarop de variatie in den rijkdom van den grond in intervallen verdeeld wordt, vindt men dus ook bij de K-HCl bepaling een niet geheel evenwichtige wijze van de uitdrukking en de verdeeling van de nauwkeurigheid.

De analysefout

a. De analysefout van de fosforzuurbepalingen

Bij de vier reeksen cijfers werd nagegaan, welke verschillen tusschen de herhalingen van dezelfde analyse optraden. Wanneer de wat ingewikkelder berekeningswijze, die hier werd toegepast, buiten beschouwing wordt gelaten dan komt het er op neer, dat groepen analyses met ongeveer eenzelfde gemiddelde waarde aan een foutenberekening werden onderworpen. Deze fout werd uitgezet bij het gemiddelde van de groep analysecijfers, waarna het wat ingewikkelder rekenprocedé zorgde voor het leggen van een verband tusschen de fouten van deze groepen onderling.

Bij alle bepalingen komt duidelijk tot uiting dat de fout toeneemt, naarmate het analysecijfer hooger ligt. Fig. 3 toont dit aan voor de vier fosforzuurbepalingsmethoden. Aangezien alle proeffouten zijn omgerekend in eenheden van de P-citr bepaling zijn de lijnen, wat hun ligging betreft, oogenblikkelijk vergelijkbaar. Daarbij blijkt wel allereerst, dat in de analysenauwkeurigheid uitermate groote verschillen voorkomen. De buitengewoone groote fouten van de methode NEUBAUER stempelen deze cijfers als zeer onbetrouwbaar. Wij merkten reeds op, dat de moeilijkheden, die bij de bepaling ondervonden werden, hiervoor wellicht ten deele verantwoordelijk moeten worden gesteld.

Ook de fosforzuurbepaling van EGNÈR is met een belangrijke fout behept. Men moet hierbij evenwel bedenken, dat door de fouten om te rekenen in een P-citr maat de verhoudingen wel eenigszins veranderen. Bij een EGNÈRCijfer 13, overeenkomende met $P\text{-citr} = 80$ is de fout in EGNÈReenheden 1,7, in P-citr eenheden 6,5. In EGNÈReenheden is de fout dus 5 % van het gemiddelde, in P-citr maat daarentegen 8 %. Voor de NEUBAUER bepaling geldt hetzelfde. Deze verschillen vinden hun oorzaak daarin, dat de beide besproken analysemethoden in het arme gebied den rijkdom in een uitgerekte schaal aangeven, en in het rijke gebied een samengekrompen schaal aanleggen. Gaat men over

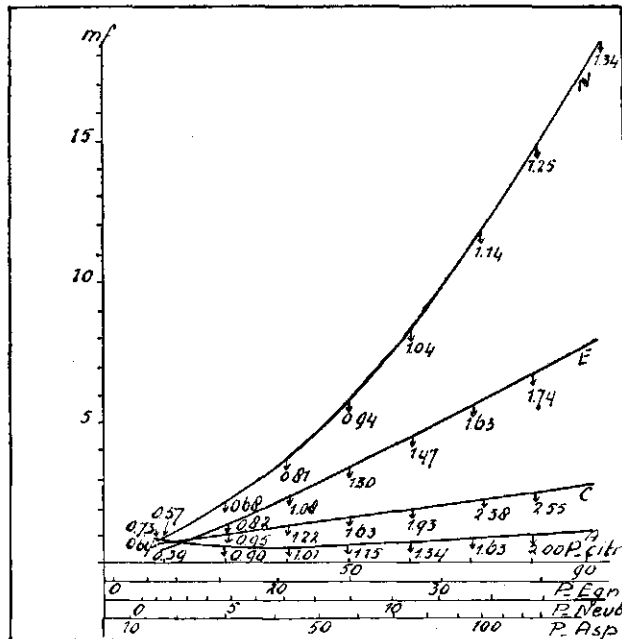


Fig. 3

Bij elke analysemethode werd uit duplobepalingen de analysefout berekend en omgerekend in een P-citr maat. De resultaten van de berekening zijn hier door lijnen weergegeven, elk aangeduid met een letter, waarvan de beteekenis is als in fig. 1. De cijfers bij de pijltjes langs de lijnen geven aan, hoe groot de fout van de analysemethode in eigen eenheden is. Bij wijze van voorbeeld geeft de lijn aan, dat bij een P-Neub cijfer 13 de in P-citr maat uitgedrukte fout 15 eenheden is, terwijl in eigen eenheden de fout van de Neubauer bepaling 1,25 bedraagt.

op een meer gelijkmatige schaal, door bijv. in het arme gebied de intervallen wat in te krimpen, en in het rijke gebied de indeeling wat uit te rekken, dan zal de fout zooveel toenemen, als de uitrekking bedraagt bij het analysecijfer, waarvoor de fout geldt. De totale lengte van de schaal, dus het bedrag dat bij het uitdrukken van de fout in procenten gelijk aan honderd wordt genomen, verandert zooveel als de som van de uitrekkingen en inkrimpingen van de schaal bedraagt tusschen nul en het betreffende analysecijfer. De fout neemt in het hier besproken geval sneller toe dan het bedrag dat honderd werd gesteld. Het inzicht in dezen samenhang is van groot belang, aangezien dit aantoont, dat slechts door omrekening op gelijke eenheden men tot een goede vergelijking kan komen. Laat men de fouten in de eenheden van de eigen methode staan, dan kunnen zij in procenten aan elkander gelijk zijn, terwijl toch een aanzienlijk verschil in nauwkeurigheid kan bestaan.

De analysefout van de Aspergillusmethode is verreweg de kleinste. Hierbij helpt de eigenschap sterk mee, dat deze methode, vergeleken met het P-citr cijfer, bij rijke gronden een zeker traject in naar verhouding kleinere intervallen indeelt dan bij arme gronden. Doch ook zonder dezen invloed is de

bepaling zeer nauwkeurig, zoodat, behalve bij de armste gronden, deze analysecijfers het in reproduceerbaarheid van alle andere winnen.

Tot aan een bodemrijkdom, weergegeven door P-citr 25 blijft, met eenige wijziging in de onderlinge verhouding van de grootten van de fouten, de rangorde van nauwkeurigheid ongeveer behouden. Daarbeneden krijgen die methoden, die in het arme gebied een scherpe differentiatie geven, voordeel van deze eigenschap. Vooral de EGNÈRMethode profiteert hiervan, mede door de niet te groote analysefout, en wordt de nauwkeurigste. De Aspergillus-methode raakt de vooraanstaande plaats kwijt, hetgeen in dit geval het gevolg is van het bij arme gronden in verhouding weinig snel stijgen van het analysecijfer bij een bepaalde toename van den rijkdom van den grond. Deze eigenschap, die men de *gevoeligheid* van de methode in een bepaald gebied zou kunnen noemen, beheerscht geheel de beteekenis van de fout. De P-citr bepaling zelf, als een matig gevoelige methode, zal bij zeer arme gronden de vergelijking met de NEUBAUER- en EGNÈR bepaling dan ook niet kunnen doorstaan.

b. De analysefout bij de kalibepalingen

Bij de kalibepaling ligt het probleem vrijwel hetzelfde als bij het fosforzuur-vraagstuk. De lijnen voor de analysefout, die deze waarde weer in de schaal

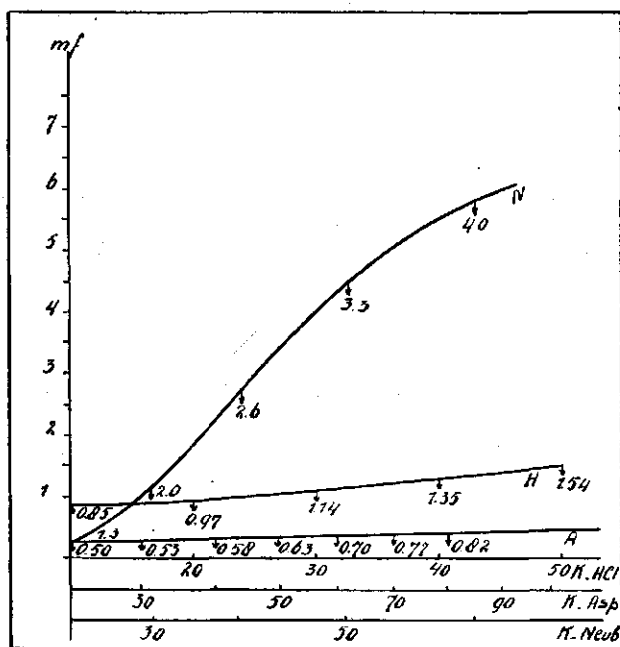


Fig. 4

De analysefout van de kalibepaling werd op dezelfde wijze als dit in fig. 3 bij de fosforzuur-analyses werd uitgevoerd, uit dublobepalingen berekend en uitgedrukt in K-HCl eenheden. De lijnen geven de in deze schaal berekende fout weer, de cijfers daarentegen geven de fout uitgedrukt in de schaal van de bepalingsmethode zelf. De beteekenis van de letters bij elke lijn is als in fig. 2.

uitdrukken van de bij het Rijkslandbouwproefstation tot dusverre gebruikelijke analysemethode van de K-HCl bepaling wijken zeer aanzienlijk van elkander af. Fig. 4 geeft daarvan een overzicht. De fout van de analysecijfers volgens de methode NEUBAUER is zeer groot bij de rijke gronden, terwijl de fout van de Aspergilluscijfers opvallend gering is. Tengevolge van de schaal van teekening komt de strekking, dat bij rijkere gronden de fout groter wordt, bij de Aspergillus- en de K-HCl cijfers weinig tot uiting. De tusschen haakjes geplaatste cijfers voor de fout in eenheden van de methode zelf toont het bestaan ervan evenwel duidelijk aan. Ook in dit geval spreekt behalve de fout ook de gevoeligheid van de methode weer sterk mee. De zeer groote gevoeligheid van de NEUBAUERMethode bij arme gronden geeft ook hier deze methode een voorsprong, zoodat de NEUBAUERanalyse beneden een kalirijkdom, weergegeven door K-HCl 15 de K-HCl analyse in betrouwbaarheid gaat overtreffen, terwijl bij K-HCl 10 de fout gelijk wordt aan die van de Aspergillusmethode.

Met enkele woorden mag nog teruggekomen worden op de beteekenis van de analysefout. In het begin werden opmerkingen gemaakt van de strekking, dat de foutenverdeling bij de methode NEUBAUER logischer was en meer met de eischen van het landbouwkundig onderzoek harmonieerde, dan die van de chemische methoden. Hiertegenover staat, dat de fout zelf aanzienlijk groter uitvalt juist tengevolge van deze als gunstig bestempelde eigenschap.

Hierbij valt het volgende op te merken. Bij elke methode bestaat er een bepaalde verhouding tusschen het kleinste en het grootste analysecijfer, dat men volgens dezelfde behandelingswijze kan vaststellen. Kan men zeer groote hoeveelheden bepalen, dan worden bepalingen van kleine hoeveelheden onnauwkeurig, tengevolge waarvan men moet gaan concentreeren door indampen of door een bewerking van dergelijken aard. Kan men daarentegen zeer kleine hoeveelheden bepalen, dan worden bij groote concentraties de neerslagen te dik of de kleurmetingen te onzuiver, zoodat men moet gaan verdunnen. Het is nu vrijwel steeds zoo, dat men bij kleine hoeveelheden graag een groote nauwkeurigheid heeft, doch bij hooge concentraties geen bezwaar heeft tegen een fout of een afronding van een paar eenheden. Aan beide eischen tegelijk kan slechts een methode voldoen, die in het arme gebied scherp differentieert, doch in het rijke gebied bij groote rijkdomsverschillen slechts weinig varieert. Hierop is het principieele voordeel van de NEUBAUER- en EGNÉR methoden gefundeerd. Een groote nauwkeurigheid houdt op een voordeel te zijn, indien voor die nauwkeurigheid geen mogelijkheid tot zinvol gebruik bestaat. Bij een zeer rijken grond met een Aspergilluscijfer van 80 is de fout van 2,5 eenheden volmaakt zonder beteekenis, aangezien geen enkel gewas op een dergelijken grond nog eenigermate belangrijk op bemesting reageert en het dus zonder enig belang is, of het Aspergilluscijfer nu 70 of 90 is. De grootte van de fout heeft slechts beteekenis bij die cijfers, waar reactie van het gewas te verwachten is. Men zou eigenlijk de fout met de hellingstangens van de gemiddelde opbrengstcurve moeten vermenigvuldigen. Men krijgt dan de variatie in de opbrengst, welke correspondeert met de door de fout teweeggebrachte variatie in het analysecijfer. Men zou zoo de practische beteekenis van de fout als basis voor beoordeeling krijgen. Omdat echter een dergelijke gemiddelde curve niet bekend is en de hellingstangenten bij de

opbrengstcurven met eenzelfde gewas voor alle methoden ongeveer gelijk zijn, krijgt men uit de figuren 3 en 4 ook zonder deze omrekeningen een relatieven indruk van de nauwkeurigheid van elke methode.

Beperkt deze leemte in onze kennis de waarde van de analysefout voor ons inzicht, hiertegenover staat, dat een methode ten opzichte van de gedragingen van het gewas niet nauwkeuriger kan zijn, dan de analysefout aangeeft. Deze fout is dus de grens, waarboven de methodiekfout of de ondoeltreffendheid van de methode moet liggen, en op deze wijze gezien geeft de analysefout dus wel aanwijzingen van eenige waarde.

De methodiekfout

a. De methodiekfout van de fosforzuurbepalingen

De methodiekfout, de fout dus die blijkt uit de vergelijking van de analysecijfers van een methode met een op bepaalde wijze verkregen gemiddelde van de analyse cijfers van een aantal methoden, werd voor de vier verschillende reeksen cijfers berekend, en daarna omgerekend in de eenheden van de P-citr bepaling. Zodoende ontstond een onderlinge vergelijkbaarheid van de vier methoden, zoowel als een vergelijkbaarheid met de analysefout van fig. 3.

Het beeld is in groote trekken gelijk aan dat, wat in fig. 3 reeds voor de analysefout werd gegeven, met dat verschil, dat alle fouten nogal wat hooger zijn.

Alvorens hierbij verder in details af te dalen dient eerst nog wat over de beteekenis van de fout te worden gezegd. Het zal duidelijk zijn, dat vooral groote afwijkingen zullen optreden, indien een bepaling sterk reageert op nevenfactoren, indien althans de overige methoden daarop niet reageeren. Het gemiddelde zal door deze neveninvloeden niet geheel onberoerd blijven, zoodat de fouten voor de overige analysecijfers ook een stijging zullen ondergaan. Men kan dit vanzelfsprekend tegengaan door groepen te maken, waar telkens een bepaling uitgelaten is. De grootte van de fout, die men dan krijgt, wijst uit of de niet meegenomen methode schade deed aan de resultaten, die men voor de andere methoden verkreeg. Dit had plaats bij het onderzoek van de vier groepen fosforzuurcijfers. Het bleek daarbij, dat de fouten steeds ongeveer van dezelfde orde van grootte waren. Er bestaat dus geen aanleiding tot de veronderstelling dat een van de methoden een geheel afwijkend beeld van den fosforzuurtoestand van den grond geeft.

In verband met de waarschijnlijkheid, dat alle bepalingen vrij behoorlijk een specifieke maat voor het fosforzuurgehalte zijn, is het interessant nader op de resultaten in te gaan, die in fig. 5 worden samengevat. Zeer opvallend zijn de buitengewoon ongunstige fouten van de methoden EGNÈR en NEUBAUER. Men bedenke ook hier weer, dat de omrekening op P-citr eenheden de verhouding tusschen de fout en de absolute waarde sterk heeft doen veranderen. De fout van de EGNÈRmethode van 60 eenheden bij een absolute waarde van 90 eenheden is hiervan een voorbeeld. In EGNÈR eenheden uitgedrukt betreft dit een fout van 13 eenheden op een absolute waarde van 28. De ongevoeligheid van de beide methoden in het rijke gebied vergroot de in P-citr eenheden uitgedrukte fout wederom aanzienlijk. Bij de Aspergillus-methode is de gevoeligheid in het rijke gebied groter dan die van de P-citr

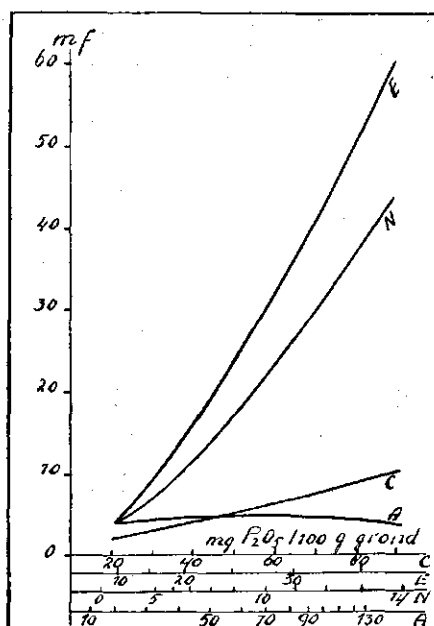


Fig. 5

Vergelijking van verschillende analysemethoden onderling geeft een indruk, met welke nauwkeurigheid de bepalingen met elkander overeenkomen. Het gebrek aan overeenkomst is uitgedrukt in een fout van elke methode afzonderlijk. Deze fouten werden voor de vier onderzochte bepalingsmethoden in fig. 5 door lijnen weergegeven, wederom na te zijn uitgedrukt in de schaal van de P-citr methode. De letters bij de lijnen en bij de horizontale schalen geven op dezelfde wijze als in fig. 1 de analysemethode weer.

bepaling, met als gevolg dat daarbij een daling van de fout optreedt. Terwijl de nauwkeurigheid van de Aspergillusmethode in het gebied van hoge cijfers goed is, komt in het gebied van lage cijfers de P-citr bepaling met de kleinste methodiekfout te voorschijn. Het resultaat, dat deze laatste bepaling tot een waarde 45 de nauwkeurigste karakteriseering van den rijkdom van den grond vermag te geven, vormt een zeer belangrijke aanwijzing over de beteekenis van de gebruikelijke fosforzuurbepaling in vergelijking met de drie anderen. Als mogelijkheid tot het onder cijfers brengen van den rijkdom van den grond lijkt de P-citr bepaling het meest waardevol te zijn, daarbij op den voet gevolgd door de Aspergillusmethode.

Wanneer men uit deze gegevens nagaat, hoe groot de methodiekfout in engeren zin is, dus de fout voor zoover die niet afhangt van de analysefout, dan blijkt het, dat de analysefout lang niet de grootste bron voor onzekerheden is. Bij voorbeeld vindt men bij de P-citr bepaling een methodiekfout van $\pm 11\%$, en een analysefout van $\pm 3\%$, zoodat de methodiekfout in engeren zin, berekend als den wortel uit het verschil van de kwadraten, ongeveer $10,5\%$ bedraagt. Bij de Aspergillusmethode vindt men op dezelfde wijze een methodiekfout van $\pm 4,5$ eenheid en een analysefout van één eenheid, met dientengevolge een methodiekfout in engeren zin van $4,4$ eenheden. In de

onderstaande tabel vindt men voor eenige waarden van de verschillende methoden en methodiekfout in engeren zin in eigen schaal uitgedrukt.

TABEL 1

*Grootte van de fout van de analysemethoden
bij opklimmenden rijkdom van den grond*

P-citr	P-citroenzuur			P-Egnér			P-Neubauer			P-Aspergillus		
	Methodiek- fout	Analyse- fout	Methodiek- fout ss	Methodiek- fout	Analyse- fout	Methodiek- fout ss	Methodiek- fout	Analyse- fout	Methodiek- fout ss	Methodiek- fout	Analyse- fout	Methodiek- fout ss
20	2,1	0,6	2,0	2,8	0,4	2,8	1,6	0,6	1,5	4,4	0,7	4,4
30	3,2	0,9	3,2	5,9	0,8	5,8	1,9	0,7	1,8	5,5	0,9	5,4
40	4,2	1,2	4,0	7,7	1,1	7,6	2,3	0,8	2,2	6,1	1,0	6,0
50	5,3	1,6	5,0	9,3	1,3	9,2	2,7	0,9	2,5	7,0	1,1	6,9
60	6,5	1,9	6,2	10,5	1,5	10,4	2,9	1,0	2,8	8,2	1,3	8,1
70	7,7	2,4	7,3	11,7	1,6	11,5	3,3	1,1	3,0	10,0	1,6	9,9
80	8,9	2,6	8,5	12,5	1,7	12,0	3,5	1,2	3,3	12,2	2,0	12,0

De beteekenis van deze fout is nu, dat daarmee de variatie wordt aangegeven voor zoover die uit het voorschrift van de methode zelf voortspuit, waarbij de rijkdom van den grond, zooals die gemiddeld door een aantal methoden wordt weergegeven, als vergelijking wordt gebruikt. Wanneer in den grond een bepaalde constellatie van chemische eigenschappen aanwezig is, dan zullen diverse methoden daarop eenigszins verschillend reageren. Die methode zal de kleinste fout hebben, die het nauwkeurigste op den rijkdom van den grond reageert, waarbij „rijkdom” in dit verband wel een zeer vage omschrijving moet zijn, omdat dit begrip niet anders gedefinieerd kan worden dan als de eigenschap die de vier methoden gemeen hebben. De EGNÉR en de NEUBAUER cijfers wijken het sterkste van de gemeenschappelijke eigenschap af, en zullen dus vermoedelijk het gevoeligste zijn voor nevenomstandigheden, die mogelijk met den fosfaatrijkdom niets te maken hebben. Bij een exacte chemische methode, die slechts op een enkele grootheid reageert met uitsluiting van alle anderen zal de methodiekfout in engeren zin weinig van nul kunnen verschillen.

Een groote methodiekfout is zooals vanzelf spreekt geen gunstig teeken, al bestaat de mogelijkheid, dat de methode op gelijke wijze eenzelfde groep van factoren reageert als het gewas dat doet. Min of meer toevallig zou dan een, chemisch gezien, minder fraaie methode een beteren samenhang met het gedrag van het gewas kunnen blijken te bezitten dan volgens een exact en goed uitgezocht analysevoorschrift verkregen zou kunnen worden.

b. De methodiekfout van de kalibepaling

Bij de berekening van de methodiekfout van de kalibepaling berust deze fout slechts op de vergelijking van drie methoden. De invloed van een enkele

methode die op nevenfactoren reageert kan in dit geval zeer groot zijn. Daar staat tegenover, dat terwijl bij de fosforzuuranalyses twee van de methoden zuivere extractiemethoden waren, namelijk de P-citr bepaling en de EGNÈR bepaling, en deze mogelijke onderlinge afhankelijkheid aan het gevonden resultaat een zekeren dwang kan opleggen, zijn bij de kalibepaling de methoden vermoedelijk meer onafhankelijk. Ook is het een voordeel, dat het kalivraagstuk op kleigronden zeer veel eenvoudiger moet zijn dan het fosforzuurvraagstuk. Bij het laatste komen allerlei complicaties voort uit vastleggingsverschijnselen en uit thans nog niet voldoende begrepen bindingskwesities, die het zeer waarschijnlijk maken, dat bij fosforzuuranalyses meer moeilijkheden tengevolge van het afwijkend effect van nevenfactoren zullen optreden dan bij het veel eenvoudiger kalivraagstuk.

Bij de methodiekfout, die in fig. 6 voor de drie methoden wordt weergegeven, ziet men dan ook niet zulke groote fouten optreden, als dat bij de fosforzuurbepalingen het geval was. Wel is ook hier de methode NEUBAUER vooral voor rijke gronden weer een zeer onbetrouwbare maat, doch in het voor het kalivraagstuk belangrijke gebied tusschen K-HCl 10 en 20 is de fout matig groot. De ongevoeligheid bij hogere kaligehalten geeft de bepaling de groote onnauwkeurigheid.

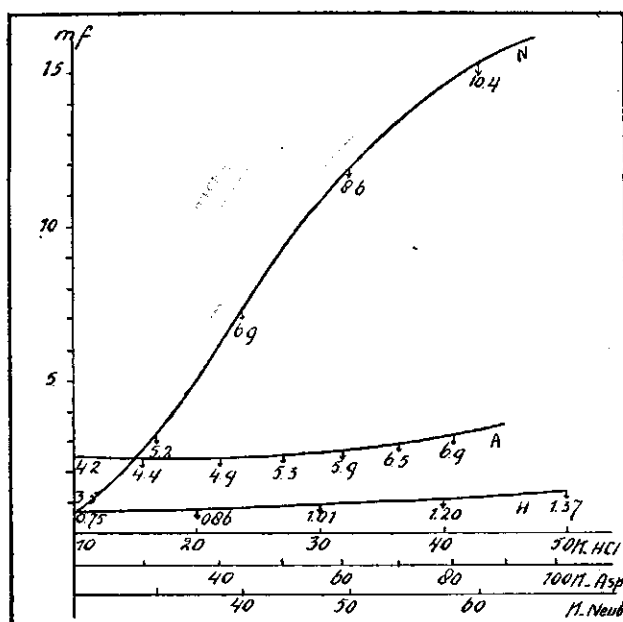


Fig. 6

Uit de vergelijking van de drie methoden ter bepaling van den kalirijkdom met elkander kon voor elke methode een methodiekfout berekend worden, welke na uitdrukking in de schaal van de K-HCl bepaling in deze figuur tegen de kali-cijfers werd uitgezet. De cijfers bij de lijnen geven de methodiekfout weer in eigen eenheden. De letters bij de lijnen hebben dezelfde beteekenis als in fig. 2.

Bij de Aspergillusmethode daarentegen is het aan de gevoeligheid bij hooge cijfers toe te schrijven, dat de methodiekfout bij rijke gronden in verhouding laag uitvalt. Dit is oorzaak van den vlakken loop van de lijn, die de grootte van de fout weergeeft.

Het nauwkeurigste kan de rijkdom van den grond worden weergegeven door het K-HCl cijfer. De Aspergillusmethode, waarvan de analysefout zoo klein was, wordt wat de methodiekfout betreft door de K-HCl bepaling aanzienlijk overtroffen. Aangezien verder de fout van de NEUBAUERMETHODE zoo groot is, dat de daling bij lage waarden niet een zoodanige verbetering oplevert dat het niveau van de fout van de K-HCl methode bereikt wordt, is de K-HCl methode over het geheele gebied het meest geschikt om die weergave van den kalirijkdom te geven, die voor de drie analysemethoden gemeenschappelijk geldt.

De grootte van de methodiekfout in engeren zin leert onderstaande tabel:

TABEL 2

*Grootte van de fout van de analysemethoden
bij opklimmenden rijkdom van den grond*

Analyse- cijfer	K-HCl			K-Asp			K-Neub		
	Metho- diek- fout	Ana- lyse- fout	Metho- diek- fout ss	Metho- diek- fout	Ana- lyse- fout	Metho- diek- fout ss	Metho- diek- fout	Ana- lyse- fout	Metho- diek- fout ss
10	0,8	0,9	—	4,0	0,5	4,0	—	—	—
20	0,9	1,0	—	4,2	0,5	4,2	3,5	1,3	3,2
30	1,0	1,1	—	4,4	0,5	4,4	5,2	2,0	4,8
40	1,2	1,3	—	4,9	0,6	4,8	6,9	2,6	6,4
50	1,4	1,5	—	5,3	0,6	5,2	8,6	3,3	8,0
60	—	—	—	5,9	0,7	5,8	10,4	4,0	9,6
70	—	—	—	6,5	0,8	6,4	—	—	—
80	—	—	—	6,9	0,8	6,9	—	—	—

Door de toegepaste afronding vallen bij de Aspergillusmethode de waarden voor de ruwe methodiekfout en voor die in engeren zin soms gelijk uit.

Opmerkelijk is in tabel 2 de vergelijking van de analysefout voor de K-HCl bepaling met de methodiekfout. Het blijkt namelijk, dat deze laatste fout lager uitvalt dan de eerste. Dit resultaat lijkt op het eerste gezicht weinig betrouwbaar. De opvatting werd reeds medegedeeld, dat juist de beteekenis van de analysefout was, dat deze de laagste grens bepaalt voor elke fout, dus zoowel die voor de karakteriseering van den grond, als die voor de weergave van den landbouwkundigen toestand. Nu is de berekening van de methodiekfout niet zoodanig nauwkeurig uit te voeren, dat niet door toevallige omstandigheden een dergelijke afwijking zou kunnen optreden, die hier de methodiekfout beneden het niveau van de analysefout drukt. Doch ook dient men niet uit het oog te verliezen, dat er een andere mogelijkheid denkbaar is. De methodiekfout wordt opgevat als te zijn samengesteld uit de analysefout en de methodiekfout in engeren zin. Men zou zich nu kunnen indenken, dat

tusschen de methodiekfout in engeren zin en de analysefout een zekere correlatie zou bestaan. Bij het sommeeren van deze beide fouten zou men dan met de correlatie coëfficiënt tusschen deze beide fouten rekening moeten houden, en zou een totale fout kunnen ontstaan, die kleiner was dan een van beide samenstellende fouten.

Het is hier niet de bedoeling op deze mogelijkheid te sterk den nadruk te leggen. Zoowel de oorzaken van de analysefout als van de methodiekfout zijn zoo onvoldoende bekend, dat elke uiteenzetting over deze fouten noodzakelijkerwijze veel speculatieve kanten moet krijgen. Belangrijk echter is, dat men bij onverwachte resultaten, zooals hier bij de K-HCl methode werden gevonden, niet alleen aan de mogelijkheden van een onnauwkeurige bewerking of van toevallige afwijkingen denkt, doch steeds voor oogen houdt, dat op dit gebied in allerlei richtingen het pionierswerk nog gedaan moet worden. Ook de beperktheid van ons inzicht kan oorzaak zijn, dat een bepaald resultaat niet verwacht werd.

De doeltreffendheid van de methode

Onder de doeltreffendheid van de methode zal verstaan worden de nauwkeurigheid waarmee de methode in staat is, zoowel kwalitatief als kwantitatief den rijkdom van den grond aan te geven, zooals die door de meeropbrengsten worden gekenmerkt. Teneinde dit begrip nog wat duidelijker te omgrenzen, is het van belang na te gaan, wat deze nauwkeurighedsmaat onderscheidt van de analysefout en de methodiekfout.

Allereerst geeft de analysefout een zekere variatie in de gehaltecijfers, die oorzaak is dat nooit een foutloozen samenhang tusschen de meeropbrengsten tengevolge van een bemesting en het door de analyse aangetoonde voedende bestanddeel zal kunnen bestaan. Deze fout kan eenerzijds voor de bruikbaarheid van een analyse van zeer groot belang zijn, doch anderzijds is een analysefout door verfijning van de chemische techniek en door vermeerdering van het aantal herhalingen, waarmede de bepaling wordt uitgevoerd, met zoo weinig moeite aanzienlijk te verkleinen, dat deze component van de variatie op een andere wijze beoordeeld moet worden dan de overschietende fout. Men kan daarom beter zijn beschouwing vastknoopen aan analysecijfers, die tengevolge van bijv. de vele herhalingen, waaruit ze zijn samengesteld, als foutloos kunnen worden beschouwd.

Nu zullen ook foutlooze cijfers zich niet volkomen laten correleeren met de meeropbrengsten, om de eenvoudige reden, dat ook deze meeropbrengsten met fouten behept zijn. Hoewel deze fouten om technische redenen veel moeilijker kunnen worden gedrukt, behoort de variabiliteit, uit deze onnauwkeurigheid voortspruitende, ook niet in de maat voor de doeltreffendheid van een methode thuis.

Elimineert men de opbrengstfout eveneens uit de correlatie, dan houdt men nog weer een variabiliteit over, die door een groep systematische invloeden beheerscht wordt. Allereerst is het cijfer, dat men bij analyse voor het gehalte vindt, veelal niet slechts van den rijkdom van den grond aan het onderzochte bestanddeel afhankelijk, maar mede van andere factoren. Omdat deze factoren niet alle bekend zijn, en de wel bekende factoren veelal niet bepaald worden,

resulteert deze invloed in een zekere variabiliteit. Deze variabiliteit werd getracht vast te stellen door vergelijking met een aantal andere methoden en werd weergegeven door de methodiekfout in engeren zin. Betoogd werd reeds dat men niet met zekerheid kan zeggen, dat deze variabiliteit geheel door de methodiekfout wordt weergegeven, omdat men een objectieve maat voor het „ware” gehalte of een voor vergelijking in aanmerking komend cijfer mist. Wat het werkelijke gehalte is, kan zelfs niet gedefinieerd worden.

Naast deze beïnvloeding van het analysecijfer door andere eigenschappen van den grond staat een beïnvloeding van den samenhang tusschen analysecijfer en opbrengst door allerlei factoren die op het gewas inwerken. Ook deze zijn oorzaak van een variabiliteit, die meestal zelfs zeer groot is. Het onderzoek naar den invloed van milieufactoren op de reactie van het gewas op de opbrengst vormt een belangrijk deel van het wetenschappelijk landbouwkundig werk dat bij proefvelden verricht moet worden. Bij een zoodanig uitgebreid onderzoek als voor een foutenberekening noodzakelijk is, zal deze kwestie van nevenfactoren over het algemeen diepgaand bestudeerd zijn. De meest belangrijke nevenfactoren zal men daarom wel kennen en men zal daarop wel kunnen herleiden. Volledig is deze kennis echter geenszins, en ook de variabiliteit tengevolge van deze nevenfactoren zal dan maar ten deele kunnen worden geëlimineerd.

Het geheele nauwkeurighedsprobleem van analysemethoden is welbeschouwd veel meer een vraagstuk van het in de perfectie kennen van de wijze, waarop het samenstel van milieufactoren de uiteindelijk gevonden waarde voor de meeropbrengst en voor het analysecijfer beheerscht, dan wel dat het een vraagstuk van fout of goed is. Welke analysemethode men het beste kent, en in hoeverre de proefvelden, waaraan de bruikbaarheid van een methode wordt gedemonstreerd, nauwkeurig werden bestudeerd, beheerscht de vraag, bij welke methode de beste resultaten zullen worden gevonden. De analysefout buiten beschouwing latende, kan men het standpunt verdedigen, dat wanneer aan de studie van een willekeurige methode en aan de gebruikte proefvelden maar voldoende aandacht wordt besteed, men een resultaat kan produceeren, dat uitwijst, dat de betreffende methode het beste is, totdat men alle van belang zijnde factoren heeft geëlimineerd en de analysefout als onverklaarbare rest overhoudt.

Dit inzicht is van belang, omdat daaruit blijkt, dat de vraag welke methode het beste is, eigenlijk geen probleem kan zijn. In geval een methode niet goed is, representeert de fout, die men vindt, meer een maat voor het gebrek aan kennis van den onderzoeker, dan dat het voor de methode een criterium is. Als praktische vraag zou men echter wel kunnen oplossen, bij welke methode, bij de beperkte kennis, die ten aanzien van vele vraagstukken nu eenmaal bestaat, deze leemte in de kennis den geringsten invloed op de rangschikking van de opbrengstcijfers heeft. In dezen zin zal dan ook het verdere gedeelte van de vraag naar de doeltreffendheid van de methode worden opgevat.

a. De doeltreffendheid van fosforzuurbepalingsmethoden

Van de voorafgaande beschouwingen, die ten doel hadden, op grond van een meer fundamenteel inzicht in wat voor een goede beoordeeling van de doeltreffendheid van een methode van belang is, richtlijnen voor de bewerking

van het vraagstuk te geven, kon bij de berekeningen slechts uiterst weinig te pas worden gebracht. Vooral bij het fosforzuurvraagstuk ontmoet men een opeenhooping van moeilijkheden. Dit is mede het gevolg daarvan, dat de bepalingsnauwkeurigheid van de analysecijfers, vooral voor zooverre het hun doeltreffendheid aangaat, vermoedelijk niet groot is. Daarbij komt, dat de reacties van het gewas op de bemesting zeer klein zijn, en juist door een ongelukkig toeval bijzonder klein bij de gewassen zomertarwe en vlas, waarvan een behoorlijk groote groep van gegevens ter beschikking stond. Als een groote leemte in onze kennis wordt verder bij deze berekeningen gevoeld, dat zoo weinig over de specifieke eigenschappen van de methoden zelve vaststaat niettegenstaande daarover reeds door verschillende schrijvers onderzoek werd gepubliceerd. Toch vindt men voor een poging tot elimineering van neveninvloeden maar heel weinig waaraan men kan aanknoopen. Tenslotte is bij het fosforzuurvraagstuk de invloed van de nevenfactoren op de opname van de meststof door het gewas eveneens slechts zeer onvolledig bekend, en dientengevolge is een groot deel van de elimineerbare variatie, die het gevolg van de aanwezigheid van nevenfactoren is, niet voor bewerking toegankelijk.

Voor een berekening waren de gegevens van slechts enkele gewassen min of meer bruikbaar, omdat alleen daarbij de reactie op de fosforzuurbemesting voldoende groot en tevens het aantal beschikbare proefvelden eenigermate voldoende was.

Een beschouwing van wat de grenzen waren, die het materiaal aan de bewerking stelde, kan het beste gegeven worden aan de hand van de grafieken die voor boonen werden verkregen. In fig. 7 vindt men een weergave van de

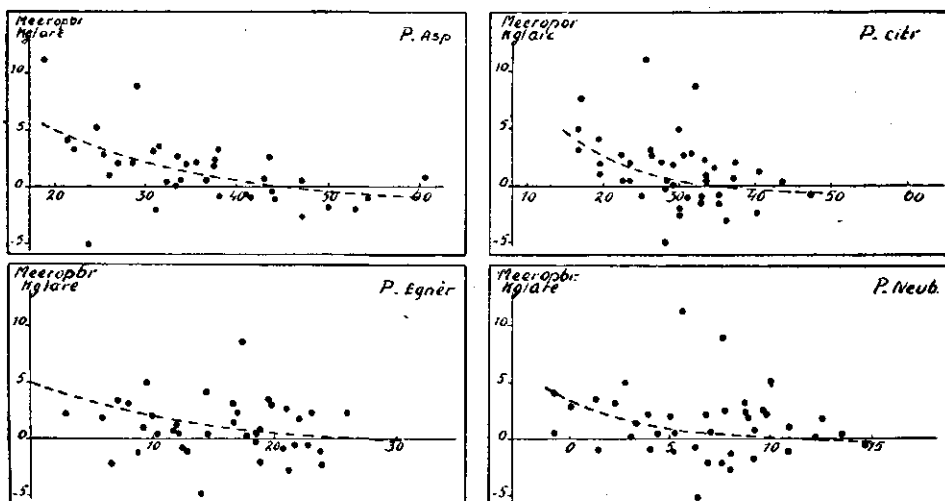


Fig. 7

De stippenkaart geeft voor de vier voornaamste analysemethoden den samenhang tusschen den fosforzuurrijktom en de meeropbrengst weer, waarbij de gemiddelde lijn aangeeft, welke gemiddelde meeropbrengst onder de proefomstandigheden bij een bepaalden fosforzuurrijktom kan worden verwacht. Duidelijk komt de groote nauwkeurigheid van de Aspergillusmethode hier tot uiting.

stippenkaarten, die met de vier voor vergelijking in aanmerking komende methoden werden opgemaakt.

In alle figuren werd de gemiddelde lijn ingeschetst, die, hoewel de ligging van de waarnemingen dat niet bij alle grafieken geheel duidelijk aantoonst, bij hoge waarden een horizontale loop moet aannemen. Dit volgt reeds met zekerheid uit het welbekende feit, dat bij hoge fosforzuurgehalten de bevruchting niet meer werkt, doch de analogie met wat bij andere gewassen gevonden werd toont verder aan, dat bijv. bij een *P-Aspergillus* cijfer van 60 tot 80 deze overgang in een horizontale lijn te verwachten is.

Zou in dit horizontale, of vrijwel horizontale deel in het analysecijfer een fout voorkomen, dan verandert dat aan de afwijking van de punten vrijwel niets. Van deze waarnemingen zijn daarom ten aanzien van de doelmatigheid van de methode geen inlichtingen van eenig gewicht te verwachten. Doch ook bij bijv. een *P-Aspergillus* cijfer van 30 is het gevolg van een fout van 5-eenheden nog niet geheel gelijk aan een afwijking van den oogst van 1,5 kg/are. Aangezien de proefveldfout 1 tot 1,25 kg/are bedraagt, geeft de invloed van een veronderstelde middelbare analysefout van 5 eenheden weliswaar een vrij groote vergroting van de variatie om de gemiddelde lijn, maar de vraag blijft toch of de doeltreffendheid van de methode wel voldoende vast zal komen te staan. Voor foutenanalyse heeft men een vrij groote nauwkeurigheid noodig, en bij een klein aantal waarnemingen als waarmee hier gewerkt moet worden is de fout van de fout van zooveel belang, dat men onbetrouwbare en zelfs onmogelijke resultaten steeds kan verwachten. Daarbij komt, dat geenszins zeker is, dat de fout bij de *Aspergillus* methode 5 eenheden zal bedragen.

Een eliminatie van den invloed van de kalk, die de belangrijkste nevenfactor bleek te zijn (15), was verder nog zoo onzeker, dat zij werd weggelaten. Er bleef tenslotte niet veel anders te doen dan de cijfers van de meeropbrengsten tegen de analysegegevens af te zetten, en na te gaan, welke bepaling de nauwste stippenband gaf.

Op het oog reeds is dit aan de grafieken zonder moeite te zien. De *Aspergillus* methode brengt de cijfers verreweg het beste met elkander in verband, gevolgd door de *P-citr* bepaling. Het slechtste brengt ongetwijfeld de methode *EGNER* het er af. Niet zonder belang is het, even stil te staan bij de beide naar boven zeer afwijkende stippen. Deze beide, met de naar beneden sterk afwijkende stip, stammen van hetzelfde proefveld, waar een buitengewoon sterke reactie optrad, welke door een ongelijkmatigheid in het terrein in de opbrengsten niet geheel tot haar recht komt. Te velde was evenwel het ernstige fosforzuurgebrek in de boonen zeer duidelijk te zien. Gaat men na hoe de analyses volgens *EGNER* en *NEUBAUER* deze meeropbrengsten in de rij van de overige waarnemingen rangschikken, dan komt van de slechte verzorging met fosforzuur op dit proefveld niet veel tot uiting. Men zou geneigd zijn, het geheele proefveld als waardeloos te beschouwen. Ook volgens het *P-citr* cijfer worden de meeropbrengsten zeer slecht geplaatst. Alleen de *Aspergillus* methode plaatst dit proefveld in het gedeelte van de grafiek waar het inderdaad thuishoort.

Bij dit onderzoek stonden ook analyses volgens andere methoden ter beschikking. Sommige van deze methoden komen in het algemeen voor een

vergelijking met de opbrengst eigenlijk niet direct in aanmerking daar hun doel anders is, of wel omdat het gebrek aan nauwkeurigheid een nadere studie nauwelijks het werk waard leek te maken. Teneinde de bij het werk met deze cijfers verkregen ervaring met enkele demonstratieve beelden vast te leggen, wordt in fig. 8 een samenstelling met hetzelfde proefvelden materiaal gegeven met de methoden P-getal, P-totaal, P-HCl en de bepalingen volgens DIRKS en SCHEFFER met extractie met water zoowel als met calciumbicarbonaat, terwijl tenslotte het gehalte van het gewas op onbemeste veldjes van het proefveld, geanalyseerd in monsters, die in het eerste gedeelte van de groei-periode werden opgenomen, als maat voor den bodemrijkdom op de bruikbaarheid werden getoetst.

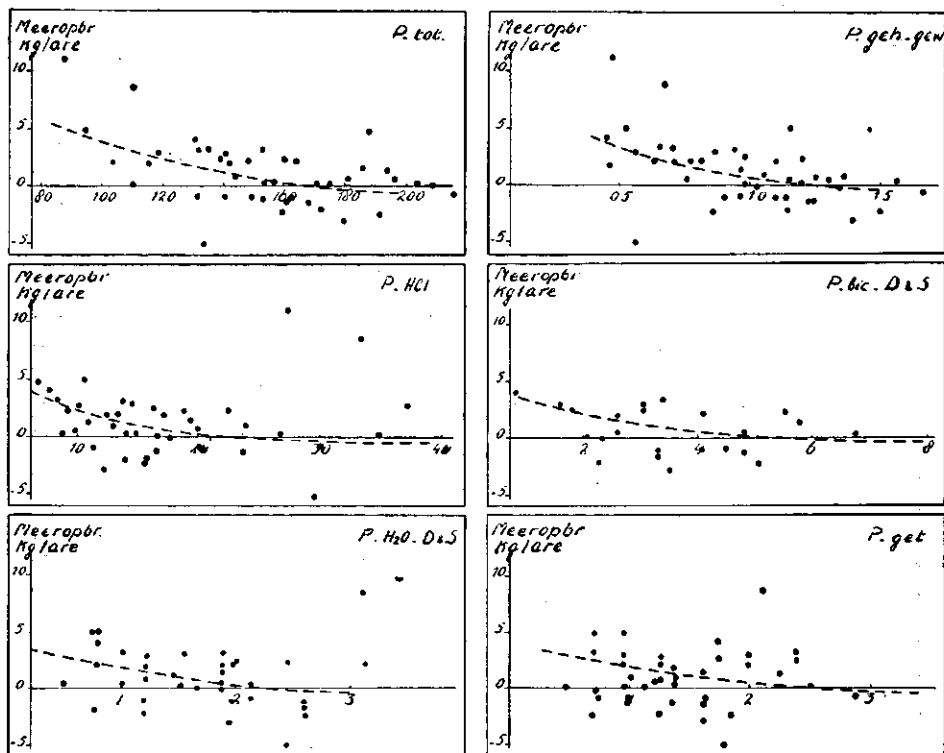


Fig. 8

Bij 6 fosforzuurbepalingsmethoden van minder algemeene beteekenis werden analysecijfers tegen de op proefvelden verkregen meeropbrengsten uitgezet. Vooral op de nauwkeurige ligging van de stippen bij de P-tot bepalingen wordt de aandacht gevestigd.

Het resultaat, dat met deze minder gebruikelijke methoden verkregen wordt is ongetwijfeld frappant. Dat het gehalte van het gewas onder bepaalde omstandigheden een goede maat voor den rijkdom van den grond zou kunnen zijn is niet zoo vreemd. Dergelijke cijfers kan men min of meer met NEUBAUER-cijfers vergelijken. Een vereischte voor het goed samengaan van de meerop-

brengst en het gehalte is evenwel, dat bij de bemonstering het gewas op alle velden in een gelijk stadium van ontwikkeling is. Het lijkt niet onmogelijk, dat daarin wel een belangrijke variatie zal kunnen optreden. Dat een cijfer als P-totaal echter een zoo goede indicatie voor de te verwachten meeropbrengst zou zijn werd niet verwacht. Het feit, dat op een uniform grondtype een bepaling reeds spoedig bevredigende resultaten geeft, is een waarschuwing, dat men zeker niet gerechtigd zal zijn, op grond van de hier voor zeeklei gevonden resultaten ook in het algemeen van de P-totaal bepaling een groote doeltreffendheid te verwachten.

Minder goed, doch eveneens wel bruikbaar zijn de bepalingen met $n/10$ HCl en die volgens DIRKS en SCHEFFER waarbij met calciumbicarbonaat wordt geëxtraheerd. Bij de laatste methode dient men wel te bedenken, dat een gedeelte van de monsters, namelijk die met weinig kalk, bij deze bepaling uitvallen, aangezien deze methode volgens het daarvoor gegeven voorschrift beneden pH 6,0 met de H_2O extractie moet worden uitgevoerd, tusschen pH 6,0 en 7,0 met de extractie met water en bicarbonaat, waarbij dan het hoogste cijfer geldt, en dat boven pH 7,0 met bicarbonaat dient te worden uitgetrokken. Wanneer men dan weet, dat de cijfers volgens de bicarbonaat-extractie ongeveer 2,5 maal zoo groot zijn als de cijfers, die men bij extractie met water vindt, dan zal het duidelijk zijn, dat nauwelijks verwacht mag worden, dat deze cijfers eenigszins zullen aansluiten. Verder valt het overgrootste deel van de kalktoestanden zoo uit, dat men met beide extractie wijzen moet werken. Het lijkt zoo'n overwegend nadeel voor een methode, dat het geheele gebied van bodemrijkdommen in twee gedeelten uiteenvalt, terwijl nog een gedeelte, waar juist de meeste waarnemingen vallen, door twee onvergelykbare cijfers wordt weer gegeven, dat deze methode, ongeacht de hier gevonden resultaten niet in aanmerking lijkt te komen voor practisch gebruik.

Het goed voldoen van de extractie met zoutzuur zal op zeeklei niet bevreemden. Het verschil met citroenzuur is, behalve in de pH, waarschijnlijk vooral gelegen in het gedrag ten opzichte van ijzer en aluminium. In de hier bestudeerde proefvelden leerde het onderzoek, dat de hoeveelheden ijzer vrij gelijkmatig over alle gehalten aan klei of gehalten aan basen in en buiten het adsorbeërend complex verdeeld waren en weinig schommelden. Het homogene grondtype kan een bevredigend resultaat voldoende verklaren.

De analyse volgens DIRKS en SCHEFFER bij extractie met water en de analyse van het P-getal voldoen beide zeer slecht. De analyse geschiedt bij beide methoden volgens ongeveer gelijk voorschrift zoodat dit resultaat te verwachten was. Alleen worden gronden met hooge pH niet volgens deze variant van DIRKS en SCHEFFER onderzocht, waardoor het gebied van variatie iets wordt beperkt, zoodat, zooals zal blijken, deze methode hooger in de ranglijst komt te staan, dan die van het P-getal. Bij de DIRKS en SCHEFFER cijfers zijn ook die gegevens gebruikt, waarbij volgens het door hen gegeven voorschrift het cijfer moest worden vervangen door het getal dat volgens de andere variant werd gevonden. Geen grafieken werden gemaakt met de cijfers van beide methoden, zooals die volgens het voorschrift zouden moeten zijn gekozen. Hoewel het overspringen van de eene op de andere methode bij een vrij willekeurige pH waarde als voorschrift weinig bewondering kan wekken, dient er hier wel de aandacht

op te worden gevestigd, dat bij lage pH de fosforzuurwerking van een bemesting bij een bepaalden rijkdom grooter is dan bij een hooge pH, zooals elders werd aangegeven 15). Wanneer men dus zijn methode zoo kiest, dat bij lage pH veel lager cijfers worden gevonden, dan werkt men daarmee een gedeelte van het effect van de kalk weg. Hoewel niet elegant, is dit overspringen van de eene op de andere methode geenszins zinloos.

Ten aanzien van het P-getal mag nog worden opgemerkt, dat dit gebruikt wordt op een wijze die veel verder gaat, dan wat de bedoeling met dit cijfer tegenwoordig is. Het heeft slechts tot taak, om bij een bepaald P-citr cijfer aan te geven, of er veel of weinig gemakkelijk oplosbaar fosforzuur aanwezig is, terwijl het doel niet is, een inzicht te geven van den algemeenen rijkdom van den grond. Nu werd in een andere publicatie 20) aangetoond, hoe deze samenhang tusschen P-getal en P-citr beheerscht wordt door de pH, en wel op die wijze dat, naarmate de pH lager is, het P-getal hooger uitvalt. Nu werd evenwel vastgesteld, dat de reactie van het gewas op fosforzuur grooter is, naarmate minder kalk in den grond aanwezig was. Een sterke reactie is dus te verwachten bij fosfaatarmen grond, dus laag P-getal doch ook bij kalkarmen grond, dus hoog P-getal. Hierin ziet men de tegenspraak van deze methode, en van vele andere niet uitgebufferde zwakke extracties, voluit gekenschetst. Het chemisme van de bepaling en de eischen van het gewas loopen niet parallel, zoodat de directe landbouwkundige bruikbaarheid niet groot kan zijn. De beteekenis van deze bepalingen ligt in de karakteriseering van den grond. Aangezien dit echter in hoofdzaak een karakteriseering van den kalktoestand is, moet men zich afvragen, of voor deze zwakke, niet uitgebufferde, extractiemethoden althans bij kleigronden de reden van bestaan wel voldoende groot is, om deze methoden te blijven handhaven. Doch ook bij zand- en dalgronden, waarvoor de analyse van het P-getal werd opgesteld en in gebruik is, bestaat deze tegenstrijdigheid. Ook daar zal men een laag P-getal zoowel op een hooge pH en een geringe werking van het fosforzuur kunnen wijzen, als op een geringe fosforzuurbeschikbaarheid en dus een sterke werking van die meststof.

Naar de schrijver stellig verwacht, zal bij een vergelijking van wel en niet uitgebufferde analysemethoden en daarbij aansluitende foutenanalyse ook bij de zand- en dalgronden de bruikbaarheid van het P-getal niet meevallen indien resultaten van proefvelden met verschillende pH worden samengevat. De verwachting berust op het minder juist zijn van de chemische basis van de methode. Zooals men verder zal zien, voldoet het P-getal ook bij de andere gewassen op kleigrond slecht.

Met erwten en zomergerst werden eveneens deze eenvoudige figuren geteekend met dien verstande, dat met erwten rekening werd gehouden met een depressie in de oogsten die samenhang met de grootte van de gegeven meststofhoeveelheid, terwijl bij zomergerst een correctie op den kalktoestand van den grond kon worden uitgevoerd.

Bij gewone visuele beoordeeling bleek bij deze gewassen eveneens een rangorde aan te geven te zijn, die afweek van de volgorde, die bij boonen werd gevonden. Teneinde tot een gemiddelden indruk te komen, werden de figuren volgens de beoordeeling op het oog in vier klassen ingedeeld, waarbij de beste bepalingen in de eerste klasse werden ondergebracht, de minst bruikbare in de vierde klasse. Men moet daarbij bedenken, dat alleen in de vierde klasse

opgenomen bepalingen ons onbruikbaar leken. De in de derde klasse vallende kunnen bij het grondonderzoek nog zeer goed dienst doen.

In tabel 3 werden de rangordecijfers samengesteld.

TABEL 3

Rangorde in doeltreffendheid van fosforzuuranalysmethoden

Methode	P-tot	P-citr	P-HCl	P-Egn	P-bic D & S	P-H ₂ O D & S	P-get	P-Asp	P-Neub	P-geh. gew.
Boonen . . .	1	2	3	4	3	4	4	1	2	1
Erwtten . . .	2	2	3	1	1	1	4	1	3	4
Zomergerst .	2	2	3	1	4	1	2	1	3	4
Gemiddeld .	1 ² / ₃	2	3	2	2 ² / ₃	2	3 ¹ / ₃	1	2 ² / ₃	3

In deze tabel blijkt het, dat de methoden in vijf groepen uiteenvallen en wel blijkt, van goed naar slecht gegroepeerd, de volgende rangorde aanwezig te zijn.

TABEL 4

Gemiddelde rangorde en onttrekking aan P₂O₅ in mgr/100 gr grond van fosforzuuranalysmethoden

1	2	3	4	5
P-Asp 40	P-tot 150	P-citr 30 P-H ₂ O D & S 1,6 P-Egn 15	P-Neub 8 P-bic D & S 4	P-geh.gew. — P-HCl 17,5 P-get 1,5

De beide methoden DIRKS en SCHEFFER verkregen hun rangorde op grond van minder gegevens, wegens het reeds vermelde verdeelen van de monsters naar hoog en laag kalkgehalte over de beide methoden. Deze rangordecijfers zijn dus minder betrouwbaar, en voor de H₂O extractie is dit zeer duidelijk, daar deze cijfers practisch gelijk zijn aan die voor het P-getal, dat het minste blijkt te voldoen.

Wanneer men de rangorde, zooals die nu gemiddeld werd gevonden, met eigenschappen van de methode als zoodanig in verband tracht te brengen, dan blijkt dat er een opmerkelijken gang in het resultaat aanwezig is, en wel, dat de doeltreffendheid van een methode beter wordt, naarmate de analysecijfers hooger zijn. Achter elke methode vindt men met een globaal cijfer aangegeven, hoeveel milligrammen P₂O₅ per 100 gram grond gemiddeld onttrokken worden. Afgezien van de in waterig extract bepaalde cijfers volgens DIRKS en SCHEFFER, welke methode niet op zijn goede plaats is gekomen, en de cijfers, verkregen met de zoutzuurextractie, die slechter voldoen dan overeenkomt met de regel, die wij hier willen beschrijven, zijn de onttrekkingscijfers

hóoger, naarmate het groepsnummer lager is. Dat daarbij P-totaal en P-Aspergillus eigenlijk zouden moeten verwisselen lijkt daarbij van ondergeschikt belang. Beide cijfers zijn hoog en beide methoden zijn goed.

Dit resultaat stelt het fosforzuurvraagstuk in een geheel ander licht dan waarin men het veelal plaatste. De strekking van de ontwikkeling van de analysemethode is geweest, steeds zwakkere zuren te nemen, in de hoop dat men daarmee het gedrag van het gewas steeds beter zou benaderen. Dit onderzoek wijst, althans voor de klei, uit, dat men daarmee den verkeerden kant op is gegaan en dat het algemeene inzicht, dat blijkbaar niet op algemeen geldige argumenten gebaseerd was, voor dezen grond geen goeden gids is geweest. Eenig voorbehoud is vanzelfsprekend noodzakelijk ten aanzien van den grondsoort. Het is mogelijk dat bij kleigronden, waar de vraagstukken zoo eenvoudig zijn door den typischen aard van deze formatie en door haar groote homogeniteit, het probleem op een andere wijze moet worden beschouwd dan op de veelal diluviale gronden, waarop in West-Europa de meeste methoden hun toetsing ondergingen. Hier staat tegenover, dat onderzoekingen met een voldoende groote representatieve groep proefvelden, onderzocht volgens een wijd varierende reeks methoden, zeer zeldzaam voorkomen, en dat te vaak de toetsing van een nieuwe methode niet aan ook maar bescheiden eischen van nauwkeurigheid en doeltreffendheid heeft voldaan.

Er bestaat daarom geen dwingende reden, ook voor de gronden waarop de methoden getoetst werden, aan te nemen, dat de ontwikkeling van het onderzoek in alle opzichten geheel in overeenstemming is geweest met het inzicht, dat men bij een samenvattende bestudeering van een groote aantal proefvelden zou hebben verkregen.

Tegen de visuele beoordeeling van den samenhang tusschen de meeropbrengsten en de analysecijfers kan het bezwaar worden opgeworpen, dat dit wat subjectief kan uitvallen. Hoewel voor de overtuiging alle reden bestaat, dat een foutenberekening bij deze ingewikkelde problemen nog veel meer ruimte voor subjectiviteit biedt, werd een poging in het werk gesteld, de ligging van de punten door een foutencijfer te kenschetsen.

Teneinde de strooiingsbreedte van de stippen om de gemiddelde lijn zoo eenvoudig en duidelijk mogelijk te karakteriseeren, werden de afwijkingen ten opzichte van deze lijn door een middelbare fout weergegeven. Een overzicht van de zoo verkregen resultaten wordt in tabel 5 weergegeven.

TABEL 5

Spreiding van de meeropbrengsten als m.f. in kg/are

Methode	P-get	P-citr	P-tot	P-HCl	P-Asp	P-Egn	P-Neub	P-H ₂ O D & S	P-bic D & S	P-geh. gew.
Boonen . . .	2,7	2,8	2,5	3,0	2,6	2,9	2,6	3,0	1,9	2,5
Erwten . . .	3,5	3,1	3,1	3,1	3,0	2,5	2,8	2,5	3,3	3,3
Zomergerst .	2,1	2,5	2,3	2,1	2,2	1,7	3,0	1,6	1,8	2,1
Gemiddeld .	2,9	2,9	2,7	2,8	2,7	2,5	2,8	2,5	2,6	2,8

Deelt men deze cijfers in dit geval in vier groepen in, dan ontstaat de volgorde:

TABEL 6

Middelbare fout:	< 2,5	2,7	2,8	2,9
Methode	P-Egn P-H ₂ O D & S P-bic D & S	P-Asp P-tot	P-Neub P-geh.gew P-HCl	P-citr P-get

In deze volgorde treft men een aantal onwaarschijnlijkheden aan. Zoo treft men bij de methode DIRKS en SCHEFFER met bicarbonaatextractie een fout aan, die bij boonen en zomergerst kleiner of ongeveer gelijk is aan de proefveldfout die respectievelijk 1,6 en 1,85 kg/are bedraagt. Dit zelfde geldt bij zomergerst nog voor P-Egn^{er} en voor de H₂O extractie volgens DIRKS en SCHEFFER. Deze fouten zijn vermoedelijk aanleiding, dat alle in de eerste groep samengebrachte methoden daarin niet behooren. Wij wijzen nog op het verschil in waardeering, dat op deze wijze de vrijwel gelijke P-getal en P-H₂O-D en S methode zou toekomen.

Het blijkt dat bij aantallen waarnemingen, varieerende tusschen 30 en 60 enkele verre uitwijkingen een zeer grooten invloed op de fout kunnen uitoefenen. Verder gaat het om uiterst kleine verschillen. De resultaten van deze berekeningen zijn dientengevolge te weinig betrouwbaar om tot een vaste uitspraak te komen. Zoo is de uitkomst, dat P-citr en P-getal een ongeveer even goede kenschetsing van den bodemtoestand geven, zoo met de ervaring in strijd, dat ook deze uitslag zonder gevaar als onjuist kan worden gekenschetst. Zoolang het echter niet mogelijk is, de neveninvloeden te elimineeren zal men met deze moeilijkheden van onduidelijke resultaten en onbetrouwbare uitkomsten blijven kampen. Dat de te elimineeren invloed niet onaanzienlijk is, moge blijken uit de proefveldfout, die voor het gemiddelde van tabel 5 op 1,9 kg/are kan worden gesteld. De te elimineeren invloeden veroorzaken dientengevolge een variabiliteit van ongeveer 2 kg/are. Zou men deze variatie uit de ondoeltreffendheid van de methode willen verklaren, dan zou men voor P-citr een fout van omstreeks 4 punten vinden en voor P-Asp van omstreeks 8 punten. In werkelijkheid zal deze fout, naar men moet aannemen, niet ver af kunnen liggen van één eenheid, waarmee ten duidelijkste tot uiting komt, dat de fout hier practisch geheel zijn oorsprong moet vinden in de onvoldoende opheffing van het effect van de nevenfactoren op de opbrengst.

Het overzicht van de grootte van de fouten, die verkregen werden door het ruwe materiaal met de fosforzuurcijfers in verband te brengen, eventueel na nog een enkele correctie te hebben toegepast op den factor die het sterkste den goeden samenhang verstoorde, kan zooals werd aangetoond, moeilijk het fundamenteele inzicht leveren, waarnaar bij het aanvatten van dit onderzoek gestreefd werd. Gezocht werd naar een materiaal dat toestond, althans nog

de variabiliteit van de analyse zelf uit het resultaat te elimineeren. Dit materiaal werd gevonden in de gegevens betreffende de fosforzuurgehalten van het jonge gewas op de onbemeste veldje van het proefveld. Wanneer dit materiaal in duplo geanalyseerd zou zijn geweest, zou hieraan mogelijk een wat meer in details uitgewerkte foutenbeschouwing vastgeknoopt hebben kunnen worden. Wegens de zeer groote hoeveelheid monsters, die onderzocht moest worden in een tijd, dat nog niet voorzien kon worden, dat de opbrengsten te weinig zouden variëren om het probleem daaraan volledig te behandelen, is dit duplo-onderzoek evenwel achterwege gebleven.

Voor deze bewerking werden de gehaltcijfers van zomertarwe en erwten gebruikt, die gecorrigeerd werden voor den invloed van het kalkgehalte. Verder leek er nog een zwakken invloed van het kleigehalte uit te gaan. Ook het gemiddelde effect van dit kleigehalte werd, voor zoover dat mogelijk was, uit de voor de berekening gebruikte cijfers geëlimineerd. De resultaten van de foutenberekening na rekening houden met de grootte van de variatie, die het gevolg was van de analysefout, vindt men in fig. 9 weergegeven.

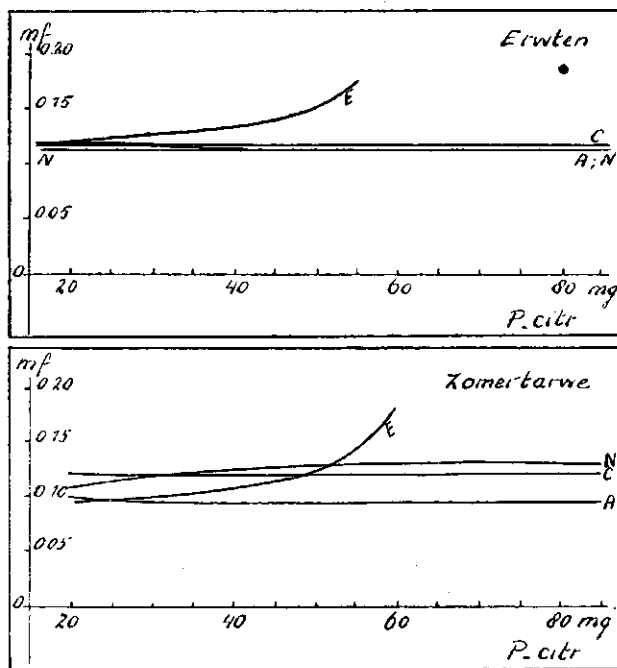


Fig. 9

Uit de variabiliteiten van opbrengsten of andere eigenschappen van het gewas kan men afleiden, welke analysemethode het nauwkeurigste is. Voor het vervaardigen van deze figuur werd deze fout, na te zijn verminderd met de analysefout van de fosforzuurbepalingsmethode, voor het fosforzuurgehalte van het jonge gewas berekend en uitgedrukt in eenheden van de P-citr bepaling. Elke lijn geeft aan, op welke wijze de fout van een methode bij stijgenden fosforzuurrijkdom toeneemt. De letters geven op dezelfde wijze als in fig. 1 de vier onderzochte methoden weer. De verschillen zijn betrekkelijk zeer gering.

In deze figuur werden de analysecijfers ter verkrijging van een goede vergelijkbaarheid in eenheden van de P-citr schaal uitgedrukt. De fouten werden uitgedrukt in eenheden van het gehalte aan fosforzuur van het gewas. Wanneer eerst de figuur voor de erwten nader in beschouwing wordt genomen, dan is het opvallend, dat de fouten zoo weinig van elkander verschillen. Slechts de methode EGNÈR is niet in staat, een goede volgorde in de cijfers aan te brengen en levert een wat grooter fout op, die echter, tengevolge van gevoeligheid van de methode in het arme gebied, voor lage cijfers tot de voor de overige methoden geldende waarde daalt. Voor de overige methoden zijn de fouten tengevolge van deze zelfde gevoeligheidsverschillen in het lage gebied, iets verschillend, doch deze kleine variaties missen elke praktische beteekenis.

Bij de zomertarwe is de variatie iets meer geprononceerd. Op dezelfde wijze als tot dusverre steeds naar voren kwam, valt de fout voor de Aspergillusmethode het laagste uit. Daarop volgt in het fosforzuurrijke gebied de P-citr analyse, de NEUBAUERMethode en tenslotte de methode EGNÈR die het minste voldoet. In dit geval speelt de gevoeligheid van het analysecijfer een iets belangrijker rol. De gevoeligheid van de methode EGNÈR en NEUBAUER zijn oorzaak, dat naar het fosforzuurarme gebied de fout bij beide methoden afneemt, bij de EGNÈRmethode zelfs zeer sterk. De minder groote gevoeligheid van de Aspergillusmethode doet de fout in het fosforzuurarme gebied iets toenemen. Dat aan het kleine verschil tusschen de Aspergillusmethode en de methode EGNÈR echter veel reële beteekenis kan worden toegeschreven, mag niet worden gezegd. De Aspergillusmethode komt onbetwist als de meest doeltreffende methode uit deze vergelijking, die den zuiversten toets voor de doeltreffendheid vormt, voor zooverre het althans de vergelijkingstechniek betreft, die in dit onderzoek werd toegepast.

Het voorbehoud, dat slechts ten aanzien van de vergelijkingstechniek de bewerking het beste zou zijn, en dus niet noodzakelijkerwijze ten aanzien van het verkregen resultaat, blijkt niet zonder beteekenis te zijn, gezien het gedrag van de NEUBAUERMethode bij dit deel van het onderzoek. Deze methode kwam telkens als weinig nauwkeurig bij de berekeningen naar voren. Het valt hier op, dat de NEUBAUERMethode een plaats inneemt, die men op grond van het voorgaande niet direct zou hebben voorspeld. De oorzaak, waarom de NEUBAUERMethode hier nogal wat nauwkeuriger uitvalt dan men zou hebben verwacht, zou men wellicht kunnen toeschrijven aan de gelijksoortigheid van de met elkander in verband gebrachte eigenschappen. Het NEUBAUERCijfer geeft de hoeveelheid fosforzuur aan, die roggekiemplanten in een zekeren tijd uit een met kwartszand vermengde hoeveelheid grond halen. Het gehalte van het gewas, dat hier voor de foutenberekening werd gebruikt, geeft aan hoeveel het gewas uit den grond heeft gehaald tot de periode van maximale uitstoeling, doch voor het doorschieten van de aren. Beiden geven dus een fosforzuuropname weer van een betrekkelijk jong gewas. Dat tusschen het NEUBAUERCijfer en het gehalte van het jonge gewas te velde een zekeren samenhang zou bestaan, is niet zoo onverwacht.

Eenige verklaring is in dit verband echter nog wel noodig voor het ongunstige resultaat, dat hiervoor met de NEUBAUERMethode ten aanzien van den oogst werd verkregen. Het lijkt dus, dat tusschen de fosforzuuropname

van kiemplanten en van een jong gewas een zekere specifieke correlatie aanwezig is. Ook tusschen de fosforzuuropname van het jonge gewas en de opbrengst bleek de overeenkomst soms zeer goed te zijn. Tusschen de fosforzuuropname van kiemplanten bij een laboratoriumproef en de opbrengst te velde blijkt deze samenhang echter maar zwak aanwezig te zijn. Het zal duidelijk zijn, dat aangezien het gehalte van een jong gewas tusschen de fosforzuuropname van de kiemplant en van het rijpe gewas instaat, het verklaarbaar is, dat de samenhang van het gehalte van dit jonge gewas naar beide zijden goed kan zijn. Dit behoeft echter niet in te sluiten, dat het onderlinge verband tusschen de twee andere hoekpunten van den driehoek ook goed is. De bepaling van het gehalte van het gewas en de NEUBAUERMethode hebben gemeen het werken met een jong gewas en het uitdrukken van de opname in een fosforzuurgehalte. De opbrengst en het gehalte van het jonge gewas hebben gemeen, dat beide cijfers van het proefveld zelf komen, en niet uit een laboratoriumbepaling in een grondmonster werden afgeleid. De NEUBAUER-analyse en de opbrengst hebben bij hun bepaling weinig gemeenschappelijke kenmerken. Deze samenhang kan dus wel minder fraai zijn.

Wanneer men nagaat, tot welke conclusies men komt na het uitvoeren van berekeningen van werkelijk zeer uitgebreiden aard, dan blijkt, dat de zoo verkregen resultaten toch een zoodanige mate van subjectiviteit bezitten, dat het resultaat geenszins betrouwbaarder is dan wat men bij visueele beoordeeling vindt. Men moet de berekeningen baseeren op het optreden van afwijkingen tengevolge van een analysefout, een proefveldfout, een systematische fout van de opbrengst tengevolge van nevenfactoren en een ondoelmatigheidsmaat, alles met fouten, die bij verandering van het analysecijfer verlopen wat grootte betreft, waarbij verder de afwijkingen ten opzichte van een kromme lijn van onbekende formuleering dient te worden beoordeeld. Het in de samenstellende componenten splitsen van de optredende variaties zou zelfs bij een materiaal van voldoende uitgebreidheid zeer hooge eischen aan de bewerking stellen. Bij het geringe aantal hier beschikbare gegevens komt men tot globale schattingen die uitwijzen, dat P-Asp en P-tot zeer waardevolle cijfers zijn, dat P-get, P-geh.gew en P-HCl een geringe waarde hebben, en dat P-Egn, P-citr en P-Neub het midden hiertusschen houden, met de laatste methode vermoedelijk als minst betrouwbare.

Tegelijk bleek echter, dat de invloed van de nevenfactoren op den oogst vermoedelijk van zoo groote betekenis is, dat in de studie daarvan vooreerst veel meer mogelijkheid tot voortgang is opgesloten, dan in de keuze van de meest bruikbare methode.

De doeltreffendheid van de methode is in dit stadium van onze kennis nog niet van overwegend belang. Van het allergrootste belang is, dat men de werking van andere eigenschappen van den grond op den fosforzuurrijkdom leert begrijpen, dat men een inzicht krijgt in wat men bepaalt, en waarop het gewas reageert.

b. De doeltreffendheid van de kalibepaling

Zooals reeds werd medegedeeld en ook elders werd verdedigd, is vooral bij de kalibepaling het nauwkeurigheidsvraagstuk een vraag van het elimineeren van de neveninvloeden. Dat dit punt zoo nadrukkelijk op den voorgrond moet

worden gesteld, vindt zijn oorzaak daarin, dat de kalihuishouding bij zeekei-gronden niet opvallend gecompliceerd is, althans niet, indien het om zeekei-gronden handelt van de betrekkelijk matigen ouderdom, waarmee men in de provincie Groningen in hoofdzaak te maken heeft. Bij dit grondtype zijn de nevenfactoren met vrij groote nauwkeurigheid bekend. Indien het waarnemingsmateriaal toelaat, alle bekende nevenfactoren te elimineeren, dan kan men een nauwkeurigheid verkrijgen, die weinig afwijkt van wat op grond van de analysefout en de fout van de opbrengstbepaling verwacht mag worden. Dit geldt speciaal voor de bepalingsmethode, waarmee de grootste ervaring werd verkregen, in dit geval de K-HCl bepaling, die tevens een van de meest nauwkeurige blijkt te zijn. Van minder gebruikelijke methoden is de invloed van nevenfactoren op de hoogte van het analysecijfer nog onvoldoende bestudeerd. Het is dus niet onmogelijk, dat een analyse die in het hier navolgende overzicht niet goed voldoet, met betrekkelijk weinig moeite door eliminatie van een storenden invloed in een beter bruikbare maat zou kunnen worden omgezet.

Voor een eerste nadere beschouwing komen vooral in aanmerking de resultaten, die bij een voor kaligebrek zeer gevoelig gewas als kanariezaad werden gevonden. In fig. 10 werden alle uitgevoerde analysemethoden uitgezet tegen de meeropbrengsten, die door de bemesting waren verkregen. Deze opbrengsten werden niet op de invloed hebbende nevenfactoren gecorrigeerd. Het geringe aantal van 5 proefvelden is te klein om bijv. de beteekenis van verschillen in kalktoestand op de meeropbrengst na te gaan. Toch is een invloed van den kalktoestand ongetwijfeld wel aanwezig, zooals blijkt bij de twee sterk reageerende proefvelden in fig. 10. Het proefveld 1 met de hoogste meeropbrengst was zeer kalkarm en ook overigens in een slechten bemestings-toestand. Het proefveld 2 was kalkrijk en verder in een zeer goeden toestand. Dat in drie figuren bij een hooger analysecijfer de reactie op het kalkarme proefveld niettemin groter is dan op het kalkrijke, kan ongetwijfeld bij veld 2 aan den deprimeerenden invloed van veel kalk op de meeropbrengst door kali worden toegeschreven, en wordt bij veld 1 door den versterkenden invloed van kalkgebrek op de kaliwerking veroorzaakt.

De nauwste samenhang wordt ongetwijfeld bij de tegen de NEUBAUER-cijfers uitgezette meeropbrengsten gevonden. Vooral het samenvallen van de beide sterk reageerende proefvelden geeft in dit opzicht den doorslag. Toch is dit waarschijnlijk min of meer een toeval. Het vermoeden lijkt gewettigd, dat op het in alle opzichten arme proefveld de kiemplanten van de NEUBAUER-culture niet geheel gelijkwaardige groeiomstandigheden hebben gevonden in vergelijking tot die bij het rijkere proefveld, waardoor de cijfers daar iets te laag kunnen zijn uitgevallen. Het is althans bij andere series proefvelden niet zoo, dat met de NEUBAUERMethode geen invloed van den kalktoestand op den samenhang tusschen analysecijfer en meeropbrengst kan worden vastgesteld, terwijl in grafiek 10 voor een correctie op den kalktoestand bij de NEUBAUERCijfers geen plaats over is.

In de figuur, waar het gehalte van het gewas als maat voor de kalivoorziening werd gebruikt, is deze invloed van den algemeenen ongunstigen toestand van het sterk reageerende proefveld 1 nog duidelijker uitgedrukt. De resultaten voor dit proefveld doen het armer schijnen dan het proefveld 2,

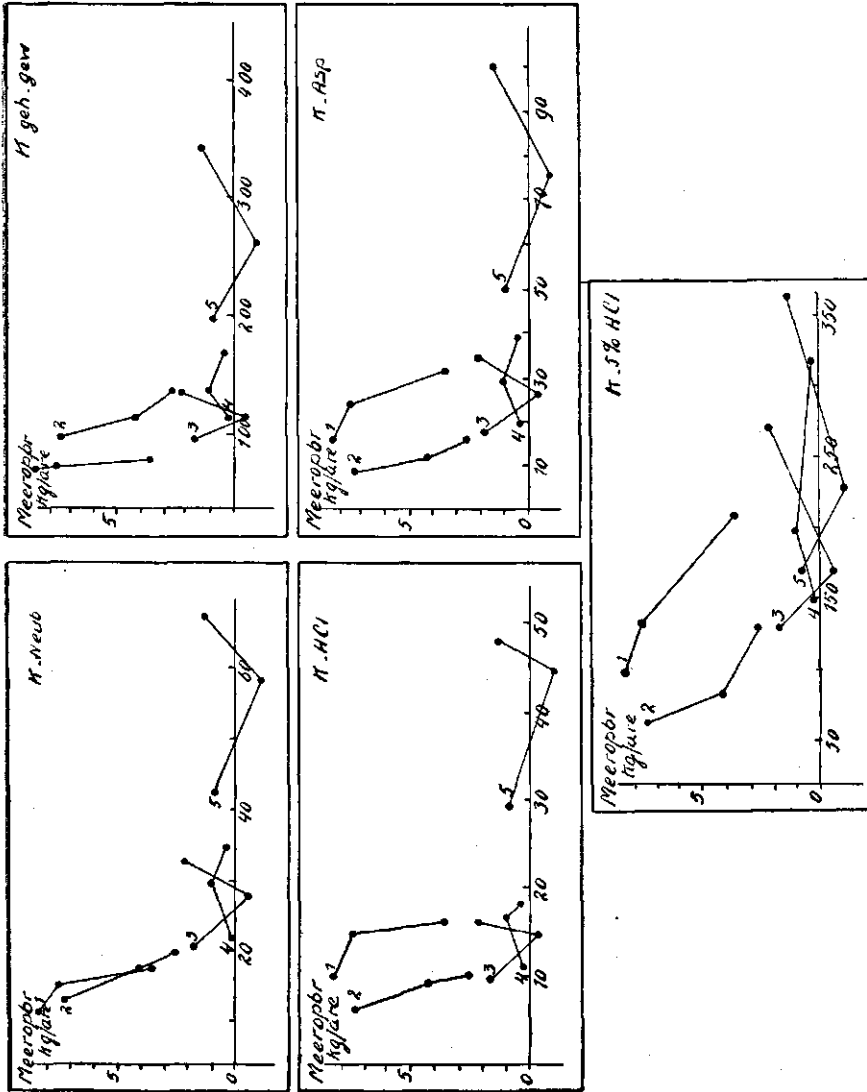


Fig. 10

Volgens vijf methoden van onderzoek naar den kalirijkdom van den grond werden de meeropbrengsten van een vijftal kanariezaadproefvelden met het analysesijfer in verband gebracht. Naarmate deze resultaten van de proefvelden dichter om een gemiddelde lijn vallen, kan de betreffende methode nauwkeuriger worden geacht. De drie meeropbrengsten van elk proefveld zijn met een lijn verbonden. Door cijfers wordt aangegeven, welke stippen in de vijf figuren identiek zijn.

dat op den in goeden cultuurtoestand verkeerenden akker was aangelegd. Een correctie op den invloed van den kalktoestand zou hier den goeden samenhang nog verder verstoren. Het heeft sterk den schijn, dat men bij beide analysemethoden te rekenen heeft met het te laag uitvallen van de cijfers tengevolge van een minder gunstigen groei op den sterk uitgeoogden, ijzerhoudenden grond.

Bij de drie overblijvende methoden ziet men, dat de ligging van de lijnen bij de tegen K-HCl en K-Aspergillus uitgezette meeropbrengsten een zekere spreiding vertoont, die evenwel voor het grootste deel een gevolg is van den reeds genoemden invloed van den kalktoestand. Deze grafieken wijzen op een ongeveer gelijkwaardige doeltreffendheid van de beide genoemde methoden. De resultaten, met de extractie met 5 % HCl bereikt, staan hierbij ten achter, zoodat dit bij de kanariezaadproefvelden de minst geslaagde methode is voor het vaststellen van den landbouwkundig van belang zijnden rijkdom van den grond.

Voor een goede vergelijking is deze groep van vijf met kanariezaad beteelde proefvelden evenwel te klein, en een beter inzicht kan worden verkregen uit een meer uitgebreid waarnemingsmateriaal. Daartoe stonden de opbrengstgegevens van de proefvelden van het reeds genoemde onderzoek op de Groninger klei 15) ten dienste, waarop de gewassen zomertarwe, vlas en erwten in voldoende aantal voorkwamen, om een basis voor nadere vergelijking te kunnen leveren.

Bij een eenvoudige visuele vergelijking van de stippenkaarten, werd een eerste algemeene beoordeeling verkregen, die in tabel 7 met rangordecijfers wordt weergegeven.

TABEL 7

	K-HCl	K-Asp	K-Neub	K-5 % HCl	K-geh.gew
Kanariezaad . .	3	3	1	4	2
Erwten	1	1	2	4	3
Vlas	3	2	1	4	4
Zomertarwe . .	1	2	1	3	4
Gemiddeld . . .	2	2	1,25	3,75	3,25

Uit dit overzichtje, dat kwantitatief niet veel zegt, maar kwalitatief reeds een eerste scheiding geeft, komt naar voren, dat de bepaling volgens NEUBAUER bij het kalionderzoek wel voordeelen heeft, en dat de bepaling van den kalirijkdom met 5 % HCl of door het vaststellen van het gehalte van het gewas niet aanbevelenswaardig is. De beide overige methoden zijn zeer bruikbaar. Uit de gemiddelde cijfers mag geenszins een verhoudingsgetal omtrent de doeltreffendheid van de methode worden afgeleid; dit verschil wordt zeker niet door de hier gevonden verhoudingen gekenschetst.

Bij dit materiaal werd nu een poging aangewend, om een scherper inzicht in de grootte van de fout na aftrek van de oogst- en analysefout te verkrijgen.

In verband met de groote ingewikkeldheid van het probleem bij een zooveel mogelijk exacte bewerking, werd voor de analysefout bij een globale berekening een constante grootte voor de fout aangenomen, overeenkomende met de analysefout behoorende bij het gemiddelde van den stijgenden tak van de curve. Dit is het gedeelte, waar de analysefout den grootsten invloed heeft, en waar bij correctie van de totaal fout met de onnauwkeurigheid van de analyse rekening moet worden gehouden. De waarde van de fout, die men na deze berekening overhoudt, kan beschouwd worden als een eerste aanwijzing van de ondoeltreffendheid in engeren zin van de methode.

In tabel 8 wordt een overzicht gegeven van de resultaten, die volgens deze berekeningen werden verkregen.

Allereerst werd de afwijking van de meeropbrengsten ten opzichte van de gemiddeld gevonden meeropbrengst bepaald. Het was daarbij noodzakelijk, direct met de analysefout rekening te houden. Tengevolge van den zeer stijlen loop van de meeropbrengstcurven in het kaliarme gebied zou men, zonder acht te slaan op deze analysefout, een waarneming in dit gebied, hoewel dicht bij de curve liggende, een groote oogstfout moeten toeschrijven en daardoor tot zinlooze resultaten komen.

Deze, als een fout van de opbrengst uitgedrukte, resultaten hadden de volgende waarde in kg per are:

TABEL 8

	K-HCl	K-Asp	K-Neub	K-5 % HCl	K-geh.gew
Erwten	2,4	2,4	2,7	2,8	2,9
Zomertarwe . .	1,8	1,9	1,9	2,2	2,6
Vlas	2,3	2,1	2,0	2,0	2,1

In deze cijfers is maar zeer weinig variatie te bespeuren. Dit spreekt vanzelf, aangezien deze fout in hoofdzaak de fout van de opbrengstbepaling representeert. Bij vlas was deze zeer groot en overheerschte de variatie uit andere bron zoo zeer, dat voor een verdere bewerking geen mogelijkheden meer bestonden. Met erwten en zomertarwe echter bleek de mogelijkheid wel te bestaan om, door het verminderen van de fout in bovenstaande tabel met de oogstfout, tot een verder inzicht te komen. De oogstfout werd berekend uit de meeropbrengsten van de proefvelden op den rijken grond. Hier kan de bepaling van het kaligehalte van den grond vrijwel geen fout meer teweeg brengen, zoodat de daar gevonden variatie het gevolg kan zijn van allerlei oorzaken behalve die, welke met het kaligehalte samenhangen. Dit is juist de gezochte fout, waarmee de totaal fout moet worden verminderd, om den invloed van de fout in de kalibepaling zoo zuiver mogelijk te verkrijgen. De fout van de opbrengsten bleek voor erwten en zomertarwe afgerond, achtereenvolgens 2,0 en 1,7 kg per are te bedragen. Verminderde men de fouten in tabel 8 met deze waarde, dan was het zoo gevonden resultaat, wederom in kg per are uitgedrukt, volgens tabel 9:

TABEL 9

	K-HCl	K-Asp	K-Neub	K-5 % HCl	K-geh.gew
Erwten	1,2	1,4	1,8	1,9	2,0
Zomertarwe . . .	0,9	1,1	1,1	1,5	2,1

In deze cijfers komt de betekenis van de K-HCl bepaling naar voren. De methode NEUBAUER, die in tabel 7 het beste leek, zakt hier af naar de derde plaats. De gelijkwaardigheid van de K-HCl en K-Asp cijfers, in tabel 7 reeds aangeduid, blijkt hier wel ongeveer bevestigd te worden. De bepaling met 5 % zoutzuur of die van het kaligehalte van het jonge gewas kunnen niet aan de maatstaven, door de drie andere methoden gesteld, voldoen.

De werkelijke betekenis van de in tabel 9 vermelde cijfers, is slechts betrekkelijk. Wanneer men van de variatie in de meeropbrengsten om hun gemiddelde de opbrengstfout en de analysefout aftrekt, dan houdt men een variatie over, die gedeeltelijk veroorzaakt kan worden door systematische invloeden op de opbrengst, dus bijv. het effect van neveninvloeden, waarop niet werd gecorrigeerd. Gedeeltelijk zal evenwel deze fout samenhangen met het in andere rangorde weergeven van den bodemtoestand ten opzichte van kali dan de plant deze ondervindt, dus met de ondoeltreffendheid van de analysemethode. In het algemeen zal men met beide factoren te maken hebben.

Een poging werd nu gedaan, om een globaal beeld te verkrijgen van de grootte van de fout in eenheden van de analysemethode, daarbij aannemende, dat de variatie geheel aan de ondoeltreffendheid van de analysemethode zou moeten worden toegeschreven. Op deze berekening is nogal wat af te dingen, zoowel wat de techniek betreft als wat betreft de betrouwbaarheid van de gevonden resultaten. Men dient de cijfers van tabel 10 dan ook niet anders dan als een zeer globale aanwijzing te beschouwen. De fouten in deze tabel zijn uitgedrukt in eenheden van de methoden zelf.

TABEL 10

	K-HCl	K-Asp	K-Neub	K-5 % HCl	K-geh.gew
Erwten	2	4	5	40	$\frac{1}{3}$
Zomertarwe . . .	$\frac{3}{4}$	$1\frac{1}{3}$	2	10	$\frac{1}{4}$

Deze cijfers wijken voor erwten en zomertarwe nogal wat van elkander af. De bewerking van de gegevens maakt, dat dit resultaat niet zoo vreemd is. Het aantal gegevens bij zomertarwe was groot, zoodat een aantal nevenfactoren bestudeerd en daarna geëlimineerd kon worden. Bij zomertarwe moet dientengevolge het effect van de systematische invloeden op de meeropbrengst gering zijn. Men kan zich voorstellen, dat vooral de ondoeltreffendheid van de analyse oorzaak van de overblijvende variatie in de meeropbrengst is. Bij de erwtenproefvelden daarentegen liet het minder groote cijfermateriaal

een diepgaand uiteenrafelen van den invloed van de nevenfactoren minder goed toe. De eliminatie van deze nevenfactoren is dan ook ongetwijfeld minder goed geslaagd, en dit manifesteert zich in tabel 9 in de betrekkelijk groote fouten in de opbrengst, en bij de omrekening volgt een te groote fout, in de eenheden van de analyses uitgedrukt, door tabel 10 weergegeven. Op grond van deze overweging zal men vermoedelijk wel mogen aannemen, dat de voor zomertarwe te berekenen grootte van de ondoelmatigheid voor de verschillende methoden, hoewel mogelijk nog iets te groot, wel ongeveer de juiste maat vertegenwoordigt. Bij de erwten heeft men behoudens deze fout nog een variatie in de opbrengst, die vanzelfsprekend niet in milligrammen kali per 100 gram grond uitgedrukt kan worden.

Bij de vele hieraan voorafgaande beschouwingen bleek telkens de fout van de analyse afhankelijk te zijn van den rijkdom van den grond en bij hoogere gehalten groter te worden. Hier zal dat wel eveneens het geval zijn. Bij de berekening ook met deze mogelijkheid rekening te houden, lijkt evenwel uitgesloten. Bij rijke gronden en daarmee samenhangende geringe en weinig veranderlijke meeropbrengsten wordt de doelmatigheid van analysecijfers een onbepaald begrip.

De hier gevonden fouten gelden voor een toestand van den grond als ongeveer wordt weergegeven door het K-HCl cijfer van 15. Men mag verwachten, dat bij lagere K-HCl waarden deze fout kleiner zal zijn, terwijl bij groteren rijkdom van den grond de fout wel groter zal uitvallen.

In tabel 10 zijn de waarden voor de methoden onderling niet vergelijkbaar. Met behulp van de curven, die den samenhang tusschen de diverse methoden en de K-HCl analyse weergeven, kunnen echter alle cijfers in K-HCl maat worden omgezet. Alleen voor de cijfers voor zomertarwe lijkt dit van belang. In tabel 11 zijn de waarden, die voor de ondoelmatigheid van elke methode berekend werden, in K-HCl maat uitgedrukt weergegeven.

TABEL 11

K-HCl	K-Asp	K-Neub	K-5 % HCl	K-geh.gew
$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	1	$1\frac{1}{2}$

Met de afronding op kwarten en halven wordt weergegeven, dat deze waarden in het minst geen groote nauwkeurigheid kan worden toegeschreven. Het is zelfs niet onmogelijk, dat de orde van grootte bij een berekening op grond van nauwkeurig gegevens zal blijken niet geheel juist te zijn. Men mag de uitkomsten niet anders beschouwen dan als een op grond van subjectieve beoordeeling verkregen resultaat van berekeningen, waarbij de juistheid slechts kan worden gegarandeerd door de ervaring ten opzichte van het nauwkeurigheidsvraagstuk, die de bewerker van het cijfermateriaal daaromtrent bij zijn bestudeering verkreeg.

De verschillen in de fouten zijn vrij klein. Dit behoeft niet te verwonderen. Een groote fout zou een methode onbruikbaar maken voor het kenschetsen van den grond. De fout voor de extractie met 5 % HCl valt wat te laag uit.

Dit is het cijfer, waarbij de verhouding van de voor erwten en zomertarwe gevonden getallen in tabel 10 het grootste is. Dat hierbij of het getal voor erwten wat hoog, of dat voor zomertarwe wat laag uitgevallen was, mocht verwacht worden. Het laatste is blijkbaar het geval geweest. Een uitslag, gelegen tusschen die voor de methode NEUBAUER en die voor het gehalte voor het jonge gewas zou beter met de verwachtingen overeen zijn gekomen. Met deze cijfers is voor de vergeleken methoden een benaderenden indruk van de kwantitatieve beteekenis van de ondoeltreffendheid verkregen.

Samenvattend overzicht

Bij de beoordeeling van de nauwkeurigheid van methoden van grondonderzoek dient men verschil te maken tusschen de nauwkeurigheid van de methode als zoodanig en de nauwkeurigheid, waarmee de methode wordt uitgevoerd. De fout van de methode als zoodanig hangt samen met het analysevoorschrift en is de theoretisch meest belangrijke maat voor wat de doeltreffendheid van de methode werd genoemd. Vanuit ditzelfde gezichtspunt gezien is de analysefout, de fout die voortspuit uit de nauwkeurigheid, waarmee het analysevoorschrift ten uitvoer wordt gelegd, van veel minder belang.

In de practijk van het grondonderzoek hebben de argumenten, waarop deze meer wetenschappelijke beoordeeling van het probleem berust, slechts een beperkte waarde. Tegenover den landbouwer, voor wien grondonderzoek wordt verricht, is het goed overeenkomen van de analyses, die in de verschillende monsters van eenzelfde perceel werden vastgesteld, zeer gewenscht terwijl, binnen zekere grenzen, het voor het geven van een advies van zeer weinig belang is, of de doeltreffendheid van een methode wat grooter of wat kleiner is. De betrouwbaarheid van een advies wordt bij den tegenwoordigen stand van onze kennis namelijk niet in de eerste plaats door de doeltreffendheid van de gebruikelijke methoden beheerscht. Bij deze uitspraak dienen bepaaldelijk onbevredigende methoden vanzelfsprekend buiten beschouwing te worden gelaten.

De reactie van het gewas op den toestand van den bodem wordt in het algemeen door een complex van eigenschappen beheerscht. Het zal slechts in uitzonderingsgevallen mogelijk zijn, met cijfers voor een enkele component uit een dergelijk complex van factoren een voldoende groot aantal van de in de practijk zich voordoende toestanden te karakteriseren. Houdt men bij het opstellen van een bemestingsadvies met de overige eigenschappen van grond en gewas geen rekening, dan zullen uit die werkwijze fouten volgen, die van veel meer belang zijn dan de ondoelmatigheidsfouten van de goede en gangbare analysemethoden. Inderdaad is onze kennis omtrent den invloed van nevenfactoren op de opbrengst nog niet op een dergelijk niveau aangekomen, dat men alle belangrijke neveninvloeden kent en daarmee rekening kan houden. Dientengevolge is het eigenlijk de tijd voor het oplossen van de vraag, welke analysemethode de beste is, nog niet gekomen, en heeft de vergelijking van de nauwkeurigheid van methoden, wanneer men een eerste ruwe scheiding tusschen de methoden reeds gemaakt heeft, maar een zeer beperkten zin.

Het proefveldmateriaal, dat voor deze studie werd gebruikt, liet ten aanzien van de kaliwerking een diepgaande bestudeering toe. Bij dat gedeelte kon de variabiliteit tengevolge van neveninvloeden een eind teruggedrongen worden. Bij fosforzuurproefvelden gelukte dit veel minder goed. De bepaling van de doeltreffendheid van de methoden werd daardoor minder betrouwbaar. Rekent men er verder nog mee, dat met de zeer groote uniforme proefveldserie op de Groninger klei de kennis van het kali- en fosforzuurvraagstuk zeer verdiept is, vergeleken bij vele andere grondtypen, dan zal het duidelijk zijn, dat men in het algemeen nog minder beteekeenis aan de doeltreffendheid van de analysemethoden zal behoeven te hechten. Het advies wordt wat de betrouwbaarheid en nauwkeurigheid aangaat geheel beheerscht door den invloed van de overige milieufactoren.

Op grond van deze beschouwing komt de beteekeenis van de analysefout het sterkste naar voren. Ook hier weer niet, omdat de nauwkeurigheid van het advies daarvan in aanzienlijke mate afhangt, doch wegens den ongunstigen invloed, die het verschillend uitvallen van analysecijfers in monsters van eenzelfde perceel heeft op het vertrouwen, dat men in het grondonderzoek heeft. Bij gelijke nauwkeurigheid kan de eenvoud van de methode verder van doorslaggevende beteekeenis zijn. Er mag evenwel niet vergeten worden, dat een aanzienlijk deel van het grondonderzoek voor studie-doeleinden wordt gebruikt. Naast de meer practische argumenten, waarop hiervoor de nadruk werd gelegd, mogen de wetenschappelijke niet geheel buiten beschouwing worden gelaten. Men zal verplicht zijn, wat meer te geven dan voor de eenvoudigste practijkbehoeften reeds voldoende zou kunnen worden geacht.

In het onderzoek werden in eerste instantie die methoden betrokken, waarvan mocht worden aangenomen, dat de beteekeenis van de analysecijfers op verschillende gronden ongeveer gelijk uitvalt. Voor de fosforzuurbepaling werden als zoodanig de bepalingen volgens EGNÈR en NEUBAUER, en volgens de *Aspergillus*methode beschouwd, alsmede de gebruikelijke P-citr bepaling. Bij de berekening van de fouten kan men slechts een goede vergelijking verkrijgen, indien men de fouten alle in eenzelfde schaal uitdrukt. Hierbij komt een begrip naar voren, de gevoeligheid van een methode genoemd, dat voor de beoordeeling van de fout van groot belang is. Deze gevoeligheid kan worden gedefinieerd als de verhouding van een kleine stijging in het analysecijfer van de beschouwde methode, uitgedrukt in deelen van het verschil tusschen het hoogste en laagste voorkomende analysecijfer, tot de aequivalente stijging in het analysecijfer van de vergelijkmingsmethode, eveneens in deelen van het verschil tusschen de hoogste en laagste waarde uitgedrukt.

De beteekeenis van dit gevoeligheidscijfer is daarin gelegen, dat bij een groote gevoeligheid een bepaald verschil in bodemrijkdom door een groot aantal eenheden wordt weergegeven, ten opzichte waarvan een fout van een zeker aantal eenheden kleiner is dan ten opzichte van het geringere aantal eenheden, waarmee een ongevoelige methode hetzelfde verschil in bodemrijkdom zou hebben weergegeven.

De gevoeligheid is vooral van belang voor de lage analysecijfers, die een armen grond en dus een groote reactie van het gewas voorspellen. Het blijkt nu, dat de methode EGNÈR en de methode NEUBAUER in dit gedeelte van de schaal vrij gevoelig zijn, terwijl de *Aspergillus*methode ongevoelig is. Door

dit verschil in gevoeligheid worden de groote fouten, die bij de bepaling van het NEUBAUER- zoowel als het EGNÈR cijfer worden gemaakt, gedeeltelijk gecompenseerd. De zeer geringe fout van de Aspergillismethode daarentegen verkrijgt, tengevolge van de geringere gevoeligheid van deze methode, in het arme gebied een grootere beteekenis. Bij zeer arme gronden worden door dit verschil in gevoeligheid alle fouten ongeveer even groot. Bij rijke monsters daarentegen zijn de NEUBAUER en EGNÈR methode zeer onnauwkeurig, de Aspergillismethode zeer nauwkeurig. Het P-citr cijfer neemt een middenpositie in.

Bij de kalibepaling treft men eveneens verschillen in gevoeligheid aan, waarbij eveneens de methode NEUBAUER in het arme gebied gevoeliger, de Aspergillismethode ongevoeliger is dan de gebruikelijke bepaling, in dit geval de K-HCl bepaling. Niettegenstaande dit verschil in gevoeligheid blijft de Aspergillismethode, tengevolge van de kleine analysefout, verreweg het nauwkeurigste, terwijl de NEUBAUER cijfers het onnauwkeurigste zijn. Uitzonderingen treden echter op bij lage cijfers. Beneden de K-HCl waarde 15 is de NEUBAUERanalyse nauwkeuriger dan de K-HCl bepaling, terwijl bij de K-HCl waarde 10 het niveau van de fout van de Aspergillismethode wordt benaderd.

Een vergelijking van de analysecijfers voor elke methode afzonderlijk met een op bepaalde wijze verkregen gemiddelde, dat, naar men mag veronderstellen, een benadering vormt van het ware gemiddelde, geeft een indruk van de fout, die het analysevoorschrift aankleeft. Een methode, waarvan de resultaten onvoldoende onafhankelijk zijn van storende nevenfactoren, zal een groote fout blijken te bezitten. Ook bij deze fout doet zich de invloed van de gevoeligheid gelden.

Vrijwel bij alle methoden is de methodiekfout groot tegenover de analysefout. Slechts de K-HCl bepaling maakt daarop een uitzondering. Ook bij de P-citr cijfers is dit verschil iets kleiner dan bij de andere methoden. De groote methodiekfout moet worden opgevat als een aanwijzing dat de analysemethoden slechts in betrekkelijke mate op de gemeenschappelijke eigenschap reageeren en nog ver daarvan verwijderd zijn, den fosfaat- of kalirijkdom zuiver en onafhankelijk van bijkomstige eigenschappen van het grondmonster vast te stellen. Vooral de EGNÈRMethode kleeft in dit opzicht een groote fout aan.

Het punt, dat in wetenschappelijk opzicht belangrijker is dan vanuit een oogpunt van de practijk, namelijk welke methode den bodemtoestand het beste kenschetst en volgens welk analysevoorschrift men den nauwsten samenhang vindt met de meeropbrengsten van het gewas, nadat alle bekende nevenfactoren geëlimineerd zijn, vond niet die definitieve oplossing, waarop men had mogen hopen bij het groote aantal ter beschikking staande proefvelden. Bij de fosforzuurproefvelden stuitte de bewerking af op de onmogelijkheid om op alle nevenfactoren te corrigeren. Gedeeltelijk waren de gegevens in te gering aantal aanwezig, gedeeltelijk zijn de factoren, waarop zou hebben moeten worden gecorrigeerd, nog onvoldoende bekend. Bij fosforzuur zoowel als bij kali was een bezwaar dat de reactie van het gewas zoo gering was tegenover de proefveldfout. Door berekening, zoowel als door visuele vergelijking werd echter wel een zekere indruk omtrent de verschillen in nauwkeurigheid verkregen.

Voor de bepaling van den fosforzuurrijkdom van den kleigrond bleek het, dat de P-totaalbepaling en de bepaling volgens de Aspergillusmethode de gunstigste resultaten opleverden. Een middengroep werd gevormd door de P-citr en P-NEUBAUER analyses. Tot de zeer weinig bevredigende methoden moet men de bepaling met $n/10$ HCl en de bepaling van het gehalte aan P_2O_5 van het jonge gewas rekenen. Het P-getal heeft bij de beschouwingswijze, die aan het Rijkslandbouwproefstation op dit punt gebruikelijk is, niet ten doel, den fosfaatrijkdom van den grond te kenschetsen. Het doel van dit cijfer is, in verband met het P-citr cijfer een indruk van de kwaliteit van het fosforzuur te geven, en het te kenschetsen naar het makkelijk of moeilijk ter beschikking komen voor het gewas. Voor de volledigheid werd dit cijfer ook als een aanwijzing voor den rijkdom aan de opbrengsten getoetst. Zooals te verwachten was, bleek het in dit opzicht zeer slecht te voldoen, slechter dan alle andere methoden.

Drie methoden hebben resultaten gegeven, die de doeltreffendheid niet geheel duidelijk hebben doen uitkomen. De methode EGNÈR blijkt vele eigenschappen te hebben, die haar een groote overeenkomst met de NEUBAUER-methode verleen. Er was alle reden te verwachten, dat ook deze methode in de middengroep zou vallen, en waarschijnlijk iets nauwkeuriger zou zijn dan de NEUBAUERMethode, en iets onnauwkeuriger dan de P-citr bepaling.

Bij de berekende opbrengstfouten evenwel werd voor de doeltreffendheid een veel gunstiger rangnummer gevonden. Dit zou als een toevallig resultaat ongetwijfeld weinig aandacht hebben verkregen, ware het niet, dat bij de Deutsche vergelijking van methoden 1) de EGNÈRmethode de meest nauwkeurige bleek te zijn. Dit resultaat kan vanzelfsprekend bij deze afweging van de methoden tegen elkander niet over het hoofd worden gezien. Er bestaat dus ruimte voor de opvatting, dat dit onderzoek het in Duitschland gevonden resultaat bevestigt, doch ook een andere beschouwing is mogelijk. De vergelijking met de NEUBAUERCijfers vormde de basis voor de Deutsche uitspraak omtrent de doeltreffendheid van de methode, en niet de vergelijking met proefveldresultaten. Nu werd ook bij ons onderzoek een groote overeenkomst met de NEUBAUERMethode gevonden, zoodat het goed kloppen van de cijfers van deze beide analyses bij het Deutsche onderzoek geen verwondering kan baren. Daar echter de NEUBAUERMethode maar matig goed met den oogst overeenkomt, zou men bij de EGNÈRmethode evenmin een nauwen samenhang behoeven te verwachten. In dit opzicht zou er geen tegenspraak tusschen de beide resultaten van onderzoek bestaan, en zou kunnen worden toegegeven dat de EGNÈR- en NEUBAUER analyses goed met elkander overeenkomen, doch dat beide methoden in hun correlatie met het gewas bij andere bepalingen achterstaan.

Verdere moeilijkheden werden ondervonden met de beide extracties volgens DIRKS en SCHEFFER. Deze vallen bij de berekende oogstfout, zoowel als bij de visuele rangorde in een klasse, die ongetwijfeld te hoog is. Het is ondenkbaar, dat de extractie met water, die nauwelijks verschilt van de P-getal analyse, een ander resultaat zou geven dan laatst genoemd cijfer. Ook bij de bicarbonaatbepaling lijkt dit zeer zonderling, aangezien allerlei aanwijzingen te vinden zijn, dat de onttrekking door het gewas eigenschappen heeft, die overeenkomen met een veel zuurdere extractie dan die in het

bicarbonaatmilieu heerscht. Aangezien echter deze methode om andere redenen weinig bevrediging zal geven, vooral wegens het in twee gedeelten knippen van de bodemtoestandsschaal, met een overgangsgebied waar de beide varianten min of meer gelden, lijkt de onverwachte gunstige uitslag bij een gedeelte van de voorafgaande beschouwingen van minder belang. Ook indien de methode goed was, zou het niet zijn aan te raden, de analyse volgens DIRKS en SCHEFFER in te voeren. Er moge hier nog op worden gewezen, dat deze methode bij de Duitsche methodenvergelijking een goed figuur heeft geslagen.

Een opmerkelijk verschijnsel was bij dit onderzoek dat de methoden, die groote hoeveelheden P_2O_5 aan den grond onttrokken, gemiddeld de beste waren, terwijl de minst bruikbare methoden in hoofdzaak met zwakke extractiemiddelen werkten. Dit resultaat werpt althans voor kleigrond vele gedachten omtrent „natuurlijke” onttrekkingswijzen van het fosforzuur omver, en gaat lijnrecht in tegen de grondslagen, die men zou vermoeden dat den ontwikkelingsgang van de methodiek van het bepalen van den fosforzuurrijkdom hebben beheerscht. Het onderzoek wijst uit, dat vermoedelijk een verandering aan een methode aangebracht, in de richting van scherpere extractie gaande, bij klei meer belooft dan een wijziging in de richting van zwakkere extractiemiddelen.

Bij de kalibepaling was het mogelijk, een grooter gedeelte van de nevenfactoren te elimineeren, tengevolge van het grootere aantal vergelijkbare proefvelden. De volgorde in de doeltreffendheid van de methoden lijkt wel voldoende vast te staan. Goed bruikbaar zijn de K-HCl bepaling en de analysecijfers volgens de Aspergillus- en de NEUBAUERMethode. De extractie met 5 % KCl en de bepaling van het gehalte van het jonge gewas komen als maat voor den rijkdom van den grond minder in aanmerking. De K-HCl bepaling is de nauwkeurigste, de NEUBAUER analyse de minst nauwkeurige van de drie goed bruikbare methoden.

Met enkele woorden willen wij nog schetsen, welke richtlijnen men voor verder onderzoek en voor de keuze van de methode speciaal voor de bestudeerde kleigronden aan dit onderzoek zal kunnen ontleenen. Allereerst komt daarbij de studie van de nevenfactoren op de opbrengst in aanmerking. Zoolang, vooral bij het fosforzuurvraagstuk, zoo slecht bekend is, waarop de opbrengstvermeerdering behalve op de toename in P_2O_5 gehalte reageert, is vergelijking van methoden onderling nog niet van veel belang. Voor kali geldt dit in mindere mate, daar op kleigrond de kennis van dit vraagstuk verder is gevorderd. Voor andere gronden, waarvoor de hier gevonden resultaten niet direct geldig mogen worden verklaard, moet veelal dit probleem nog geheel worden aangepakt. Het nut van vele kleine proefvelden, van gelijken aanleg en met gelijk gewas, is hierbij opvallend groot.

Ten aanzien van de bepalingsmethode doet zich sterk de vraag voor, of op kleigrond het thans gebruikelijke bepalen van het P-getal wel gehandhaafd moet worden. Het P-totaal cijfer naast het P-citr cijfer lijkt aanzienlijk waardevoller. De vraag zal onder oogen moeten worden gezien, of het mogelijk zal zijn het P-getal door deze aanzienlijk ingewikkelder methode te vervangen, waarbij vooral de technische en finantieele kant zal meespreken.

Voor een overgang op de methode NEUBAUER is ten aanzien van het fosfor-

zuurvraagstuk geen enkele reden. De Aspergillusmethode is wat nauwkeurigheid betreft zeer aantrekkelijk, doch de vergelijkingsmogelijkheid met andere eigenschappen, die bij goed gedefinieerde chemische extracties wellicht waardevolle aanwijzingen kan geven ten aanzien van de bindingswijze van het fosfaat, lijkt bij de minder scherp definieerbare microbiologische methode in mindere mate aanwezig te zijn. Voor een goede vergelijking zal men op grond van de gelijke nauwkeurigheid wellicht de Aspergillusmethode tegenover de P-totaal bepaling moeten stellen, inplaats van tegenover de P-citr bepaling, hetgeen de kans voor de Aspergillusmethode ongetwijfeld vergroot.

Bij de kalibepaling kan men op kleigronden zich geheel aan de K-HCl cijfers blijven houden. Ook hier is de Aspergillusmethode een concurrerende bepaling, waarvan de nauwkeurigheid zoo weinig geringer uitvalt, dat op grond van economische en technische eigenschappen van beide methoden geheel kan worden uitgemaakt, op welke methode de keuze zal vallen. Zoolang te dien opzichte geen beslissing is genomen, vereischen de wetenschappelijke kwaliteiten van de K-HCl bepaling geen overgang op een nieuwe methode.

Met nadruk zij er tenslotte op gewezen, dat alle conclusies, hiervoor weergegeven, slechts gelden voor zeekleigronden. Een nadere beoordeeling, die in aansluiting op een onderzoek met een groote en homogeen serie proefvelden zou moeten worden ingesteld, is voor andere grondtypen een vereischte, alvorens voor geheel Nederland een definitieve keuze van de methode van onderzoek met kennis van zaken kan worden gedaan.

Aanhangsel

Bij dit onderzoek was het noodzakelijk, met alle ter vergelijking gebruikte methoden opbrengstcurven samen te stellen. Hierbij werd een direct inzicht verkregen in de wijze, waarop dergelijke analysecijfers moeten worden geïnterpreteerd. Het is wellicht van belang, van de verkregen opbrengstcurven een kort overzicht te geven. Het aantal onderzoekingen, dat in Nederland met de minder gebruikelijke methoden als de bepaling volgens EGNÉR of DIRKS en SCHEFFER werd verricht is niet zoo heel groot, en de waarde van dergelijke methoden wordt vooral gedrukt door het niet voldoende aanwezig zijn van ervaring betreffende de interpretatie van de analysecijfers.

In enkele grafieken kan het bewerkte materiaal worden gedemonstreerd. Men zij daarbij erop gewezen, dat waar mogelijk de meeropbrengsten herleid werden op de nevenfactoren die van invloed zijn. Bij de fosforzuurcijfers was dit de kalktoestand, bij de kalicijfers was het de kalktoestand, het totaal basenbindend vermogen en het humusgehalte. Voor den invloed van deze factoren zij men verwezen naar de studie van den samenhang tusschen de diverse eigenschappen van den grond, die men in een vroeger onderzoek beschreven kan vinden 15). Voor de verschillende methoden, die hier onderzocht werden, zijn de reacties op nevenfactoren steeds gelijk genomen. Zooals bij beschouwingen omtrent de P-citr en K-HCl cijfers in de juist aangehaalde mededeeling voldoende blijkt, zijn de kali- en fosforzuurcijfers als zoodanig onvoldoende, om een oordeel omtrent de meststofbehoefte van een akker te kunnen geven. Vindt men dus in een grafiek weergegeven, dat bij een P-tot cijfer van 150 de opbrengst van een rijker worden van den grond aan fosforzuur geen voordeel meer ondervindt, dan wil dit niet zeggen, dat bij alle onderzochte gevallen dit inderdaad zoo moest worden beoordeeld. Het fosfaatgehalte van gronden, die veel kalk bevatten, zal bij een dergelijken rijkdom reeds boven de grenswaarde liggen, gronden die hun kalk verloren hebben daarentegen zullen met voordeel ook boven het genoemde P-tot cijfer nog met fosforzuurmeststoffen kunnen worden bemest. De curven in de volgende figuren geven voor kali, zoowel als voor fosforzuur slechts één component van de analyses, die den rijkdom beschrijven. Voor het geven van een advies of voor het uitspreken van een oordeel zijn de andere componenten onmisbaar.

In de figuren 7, 8, 11 en 12 vindt men de tien verschillende methoden ter bepaling van den fosforzuurrijkdom tegen den oogst uitgezet. De grafieken laten toe, met het gewas als toetssteen, vast te stellen, welke analysecijfers ongeveer gelijkwaardig zijn. De figuren spreken voor zichzelf. Een nauwkeurige beschouwing van de waarde en eigenschappen van elke methode zou buiten de omgrenzing van dit artikel gaan, dat ten doel heeft, gegevens te verschaffen voor het laten vervallen van methoden, die geen voordeelen hebben wat betreft eenvoudigheid of snelheid van uitvoering, en daarentegen wel het na-deel van een geringere nauwkeurigheid.

Op dezelfde wijze vindt men in de figuren 10, 13, 14 en 15 de stippenkaarten voor vier verschillende gewassen, uitgezet tegen de analysegegevens van de vijf methoden van kalibepaling, die vergeleken werden. Vooral bij de kalibepaling geldt in sterke mate, dat men niet uit de grafieken een grenscijfer mag afleiden en dat voor alle gronden maar als geldige waarde mag

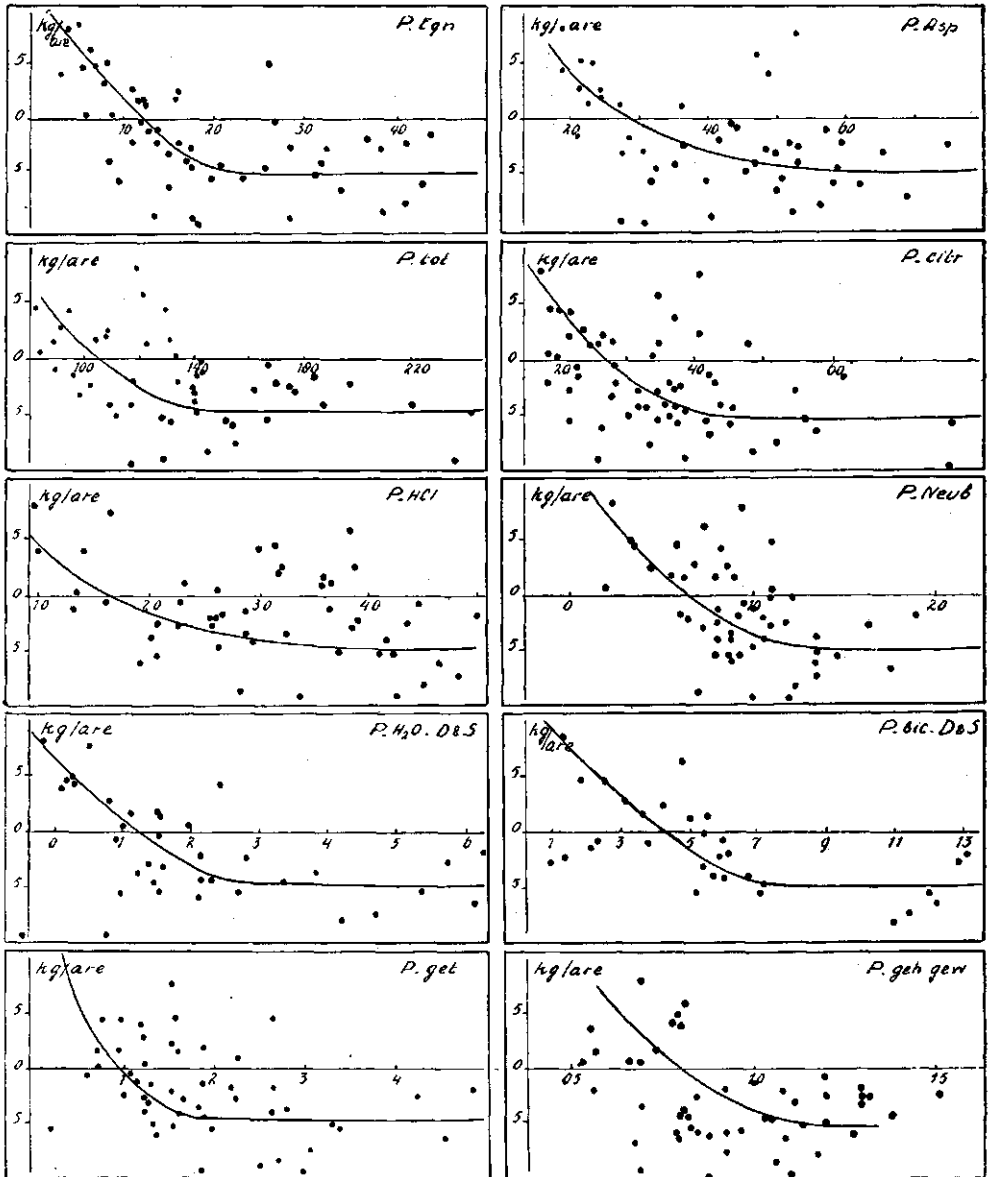


Fig. 11

Overzicht van den samenhang tusschen de meeropbrengsten van een aantal fosforzuurproefvelden en de analysecijfers volgens tien verschillende fosforzuurbepalingsmethoden voor het gewas erwten. Langs de verticale as werd de meeropbrengst uitgezet, langs de horizontale as de fosforzuurrijkdom.

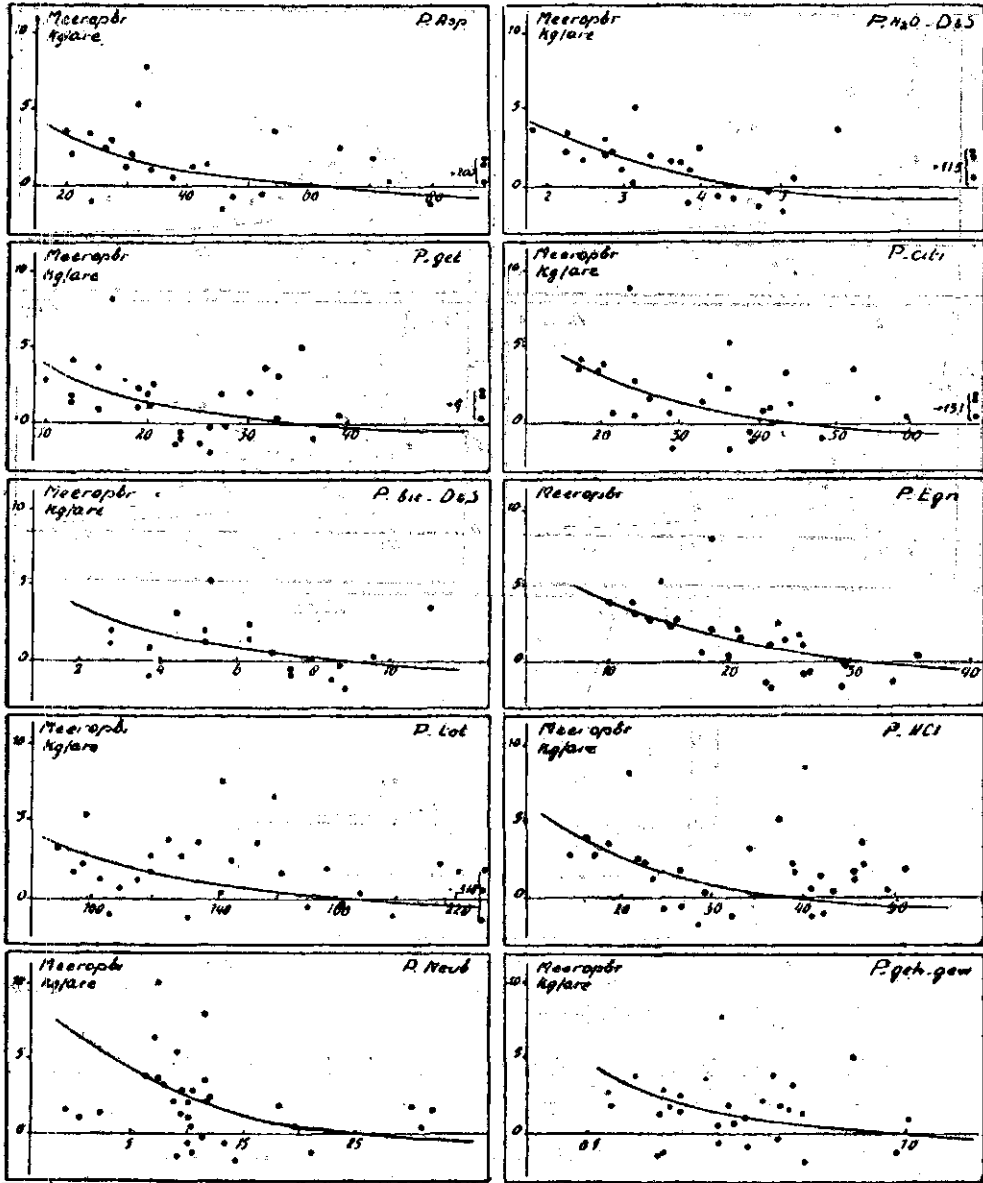


Fig. 12

Overzicht van den samenhang tusschen de meeropbrengsten van een aantal fosforzuur-proefvelden en de analysecijfers volgens tien verschillende fosforzuurbepalingsmethoden voor het gewas zomergerst. Langs de verticale as werd de meeropbrengst uitgezet, langs de horizontale as de fosforzuurrijkdom.

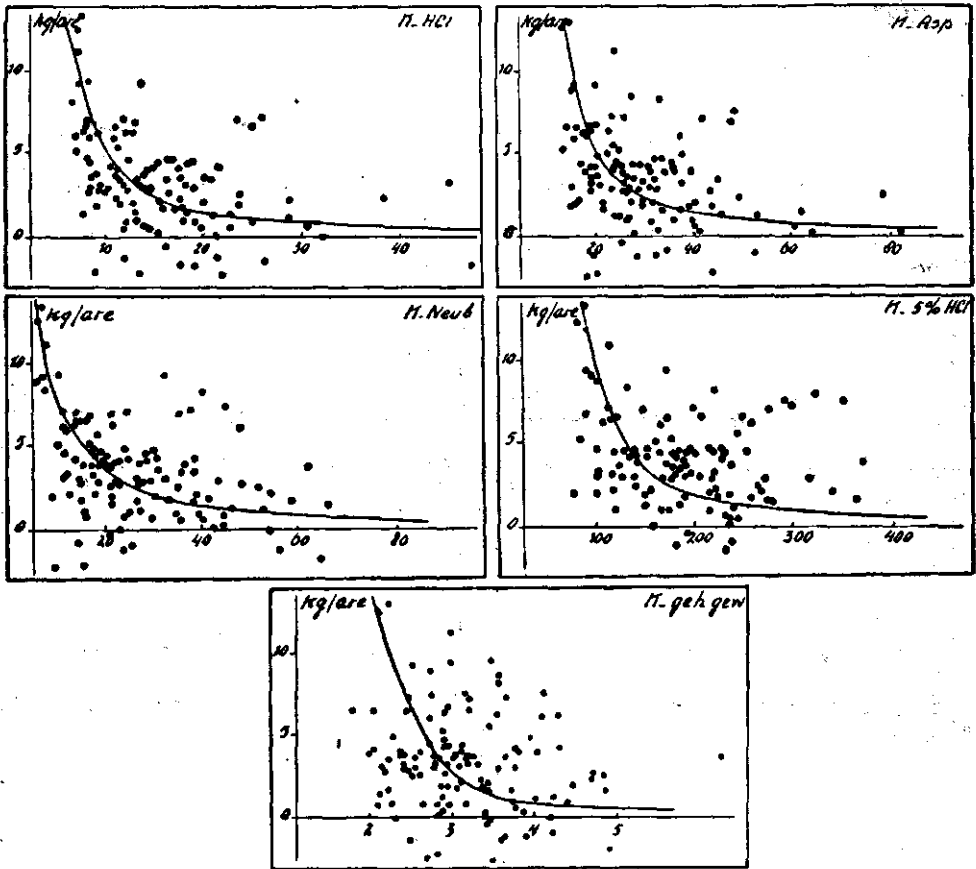


Fig. 13

Overzicht van de wijze, waarop de meeropbrengsten van een aantal kaliproefvelden met zomertarwe als proefgewas, samenhangen met het analysecijfer voor den kalirijkdom volgens vijf verschillende methoden. Langs de verticale as werd de meeropbrengst uitgezet, langs de horizontale as de kalirijkdom.

gebruiken. Vooral de reactie op den kalirijkdom is uiterst gevoelig tegen den invloed van nevenfactoren als den kalktoestand, het humusgehalte en de dikte van de kleilaag. Bij het K-HCl cijfer werd dan ook aangetoond, dat afhankelijk van het kleigehalte, verschillen in de grenswaarde kunnen optreden, die twee maal zoo groot zijn als de laagste grenswaarde, die werd aangetroffen.

Tenslotte wordt de aandacht erop gevestigd, dat de verkregen resultaten alle voor eenzelfde soort grond gelden, nl. voor de zeeklei, die men in Groningen vindt. De meest waardevolle analysemethoden zullen op andere grondtypen ongetwijfeld min of meer gelijksoortige resultaten geven. De methoden, welke extreem zijn door de toepassing van zeer sterke of zeer zwakke oplosmiddelen zullen wellicht op andere gronden geheel anders moeten worden beoordeeld.

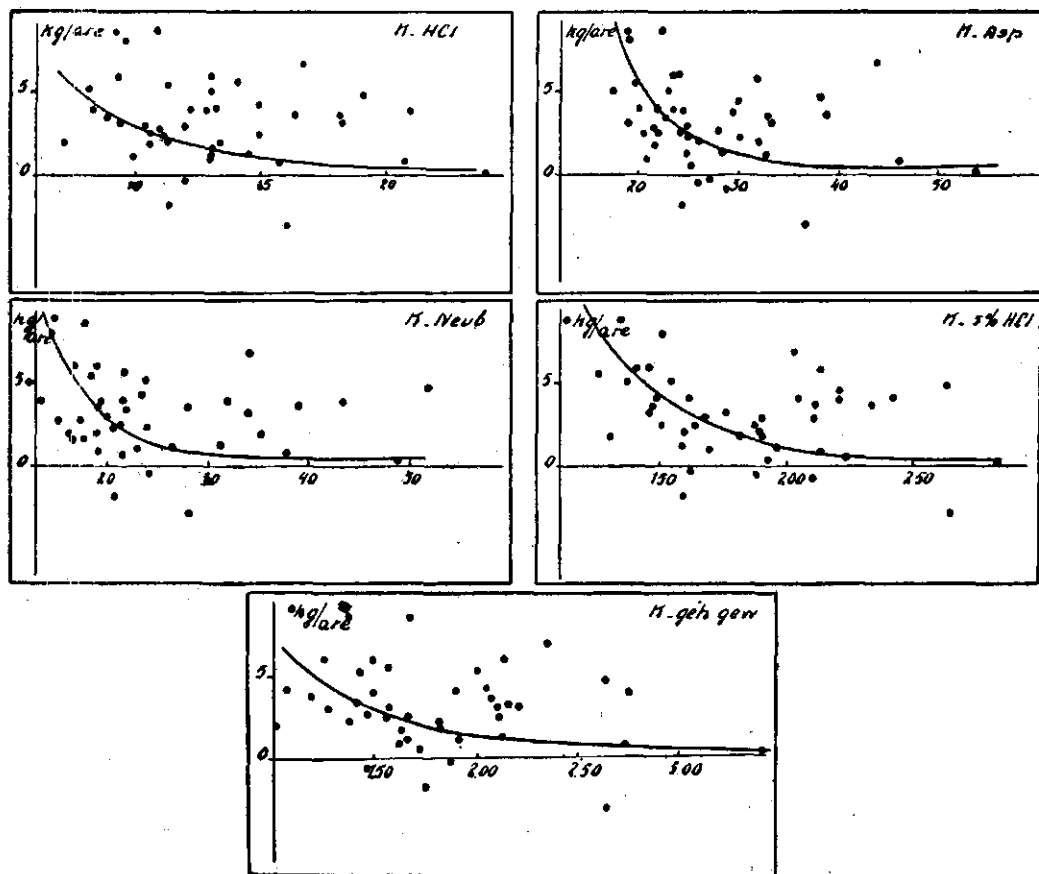


Fig. 14

Overzicht van de wijze, waarop de meeropbrengsten van een aantal kaliproefvelden met vlas als proefgewas, samenhangen met het analysecijfer voor den kalirijkdom volgens vijf verschillende methoden. Langs de verticale as werd de meeropbrengst uitgezet, langs de horizontale as de kalirijkdom.

Tot den tijd, dat ook van andere typen van kleigrond met groote proefveldseries de beteekenis van de verschillende methoden is vastgesteld en met het hier beschreven onderzoek is vergeleken, zal men goed doen, met de in de figuren neergelegde resultaten voorzichtig om te gaan en deze niet te generaliseeren voor omstandigheden van het milieu, waarover in de proefveldenserie geen materiaal werd verzameld.

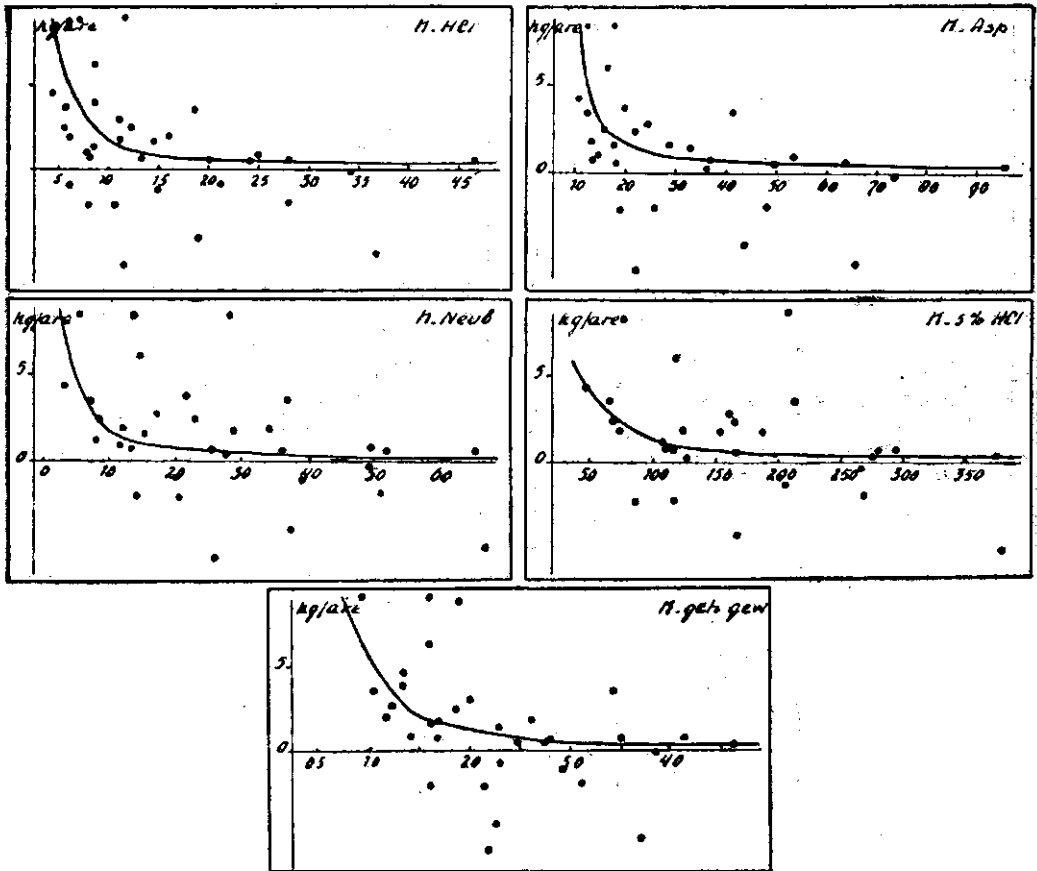


Fig. 15

Overzicht van de wijze, waarop de meeropbrengsten van een aantal kaliproefvelden met erwten als proefgewas, samenhangen met het analysecijfer voor den kalirijkdom volgens vijf verschillende methoden. Langs de verticale as werd de meeropbrengst uitgezet, langs de horizontale as de kalirijkdom.

LITERATUUR

- 1) W. U. BEHRENS, Die Fortschritte in der Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedarfs der Böden II. *Der Forschungsdienst*, B 9, blz. 237—253, 1940.
- 2) P. L. HIBBARD, Chemische Methoden zur Schätzung der Verfügbarkeit von Bodenphosphor. *Die Phosphorsäure*, B 4, blz. 530—561, 1934.
- 3) C. MEYER, Bemestingsproeven op het oude proefveld te Sappemeer. *Verlagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, No. 40A, blz. 939—1024, 1934.
- 4) P. SNEEUW, Beknopt overzicht van de resultaten verkregen op het Algemeen Bemestingsproefveld (ZGr. I) op de Proefboerderij te Borgercompagnie gedurende de jaren 1917 tot 1937. *Landbouwkundig Tijdschrift*, Jrg. 50, blz. 624—636, 1938.
- 5) H. NIKLAS, O. TOURSEL en M. MILLER, Die Feststellung der Treffsicherheit von Untersuchungsmethoden und Ergebnissen auf mathematisch-grafischem Wege. *Bodenkunde und Pflanzenernährung*, B 9/10, blz. 65—82, 1938.
- 6) E. A. MITSCHERLICH, Zur Bestimmung des Gehaltes des Bodens an Pflanzennährstoffen. *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, B 82, blz. 301—318, 1936.
- 7) E. W. RUSSELL, The significance of certain „single value” soil constants. *Journal of Agricultural Science*, V 23, blz. 261—310, 1933.
- 8) J. R. H. COUTTS, „Single Value” soil properties: A study of the significance of certain soil constants. *Journal of Agricultural Science*, V 25, blz. 523—528, 1935.
- 9) E. A. MITSCHERLICH, Die Bestimmung des Nährstoffgehaltes bzw. des Düngerbedürfnisses des Bodens mit vorläufigen Ergebnissen unserer grossen Gemeinschaftsarbeit. *Transactions 3 Int. Congr. Soil Science*, Oxford, Vol. II, blz. 95—112, 1935.
- 10) Erster und Zweiter Bericht über die Arbeiten und über die Tagung der Arbeitsgemeinschaft zur Prüfung der Laboratoriumsmethoden für die Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedürfnisses der Böden. *Internationale Bodenkundige Vereiniging* Königsberg (1936) en Stockholm (1939).
- 11) H. NIKLAS en M. MILLER, Die Bestimmung von Grenzzahlen der Bodenuntersuchungsmethoden nach der Rang methode. *Bodenkunde und Pflanzenernährung*, B 8, blz. 263—266, 1938.
- 12) H. NIKLAS, M. MILLER en O. TOURSEL, Über den Einfluss der Verteilung von nährstoffarmen und -reichen Böden innerhalb einer Bodenserie bei der wissenschaftlichen Bewertung der Treffsicherheit von Bodenuntersuchungsmethoden. *Bodenkunde und Pflanzenernährung*, B 8, blz. 266—271, 1938.

- 13) H. NIKLAS en O. TOURSEL, Ergebnisse aus dem Methodenvergleich enz. *Bodenkunde und Pflanzenernährung*, B 24, blz. 310—314, 1941.
- 14) H. NIKLAS en M. MILLER, Mathematische Richtlinien für eine brauchbare gegenseitige Beurteilung der quantitativen Methoden zur Bestimmung des Nährstoff- und Düngedürfnisses der Böden. *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, B 78, blz. 147—168, 1933.
- 15) W. C. VISSER, Een onderzoek naar de kali- en fosforzuurhuishouding van de Groninger klei- en zavelgronden. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, No. 48A, blz. 87—345, 1942.
- 16) O. DE VRIES, C. W. G. HETTERSCHIJ en F. v. D. PAAUW, Een en ander over de fosfaathuishouding in enkele Nederlandsche grondsoorten. *Landbouwkundig Tijdschrift*, Jrg. 49, blz. 768—807, 1937.
- 17) H. EGNÉR, Metod att bestämma löslig fosforsyra i åkerjord. Meddelande No. 425 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet, Stockholm, 1932.
- 18) O. DE VRIES en TH. B. v. ITALLIE, Een en ander over de kiemplantenmethode volgens NEUBAUER. *Landbouwkundig Tijdschrift*, Jrg. 49, blz. 486—500, 1937.
- 19) F. C. GERRETSEN en NORA BLUMENDAL, Een onderzoek naar de bruikbaarheid van de Aspergillus-methode voor de bepaling van phosphorzuur en kali in den grond. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, No. 46A, blz. 219—303, 1940.
- 20) W. C. VISSER, Over de bruikbaarheid van de grafisch-statistische bewerkingstechniek. *Landbouwkundig Tijdschrift*, Jrg. 54, blz. 403—416, 1942.
- 21) B. DIRKS en F. SCHEFFER, Der Kohlensäure-Bikarbonatauszug und der Wasserauszug als Grundlage zur Ermittlung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden. *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, B 71, blz. 73—99, 1930.